Chemie

der

Organischen Farbstoffe

von

Dr. R. Nietzki

8,-

Chemie

der

Organischen Farbstoffe.

Von

Dr. Rudolf Nietzki

o. Professor an der Universität zu Basel.

Vierte vermehrte Auflage.

Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1901.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) Berlin N.

Vorwort zur ersten Auflage.

Vor beinahe drei Jahren habe ich für das von A. Ladenburg herausgegebene „Handwörterbuch der Chemie“ einen Artikel verfasst, welcher eine gedrängte, aber doch zugleich möglichst erschöpfende Geschichte der organischen Farbstoffe enthalten sollte.

Die gute Aufnahme, welche die im Buchhandel erschienenen, nunmehr vergriffenen Separatabdrücke dieses Artikels gefunden haben, veranlasste mich, mit theilweiser Benutzung des letzteren, das vorliegende Werkchen herauszugeben.

Da der erwähnte Artikel als Theil eines Sammelwerkes kein einheitliches in sich abgeschlossenes Ganzes bildet, so war hier zunächst eine Ergänzung der fehlenden Abschnitte, von denen einige an anderen Stellen des Hauptwerkes behandelt waren, nöthig.

Andrerseits war im Laufe der verflossenen Zeit viel neues Material hinzugekommen, und manche Anschauungen über die Constitution einzelner Farbstoffe waren inzwischen modificirt worden.

Schliesslich wäre für manche Abschnitte eine grössere Ausführlichkeit erwünscht gewesen, als es der beschränkte Raum des Handwörterbuches gestattete.

Alle diese Umstände veranlassten mich, das frühere Werkchen einer vollständigen Umarbeitung zu unterwerfen. Die schon früher versuchte Eintheilung der Farbstoffe in natürliche chemische Gruppen konnte in Folge unserer inzwischen erheblich vorgeschrittenen Kenntnisse consequenter

Alle diese Umstände machten eine völlig neue Umarbeitung ganzer Abschnitte der ersten Auflage nothwendig.

Noch mehr wie in der ersten Umarbeitung des Handbuchartikels musste jetzt auf erschöpfende Behandlung des Materials verzichtet und im Interesse der Kürze alles unwesentlich erscheinende bei Seite gelassen werden. Trotzdem war eine Vermehrung der Seitenzahl von 251 auf 323 unvermeidlich gewesen.

Hoffen wir, dass sich auch diese Ausgabe der guten Aufnahme in ihrem Leserkreise erfreuen möge, welche den beiden andern zu Theil wurde.

Basel, im Juli 1894.

Der Verfasser.

Vorwort zur dritten Auflage.

Abweichend von den früheren Auflagen sind in der vorliegenden dritten Auflage die einschlägigen Literaturcitate am Schluss der Seiten angebracht.

Die Citate jeder Abtheilung haben laufende Nummern erhalten, auf welche die im Text befindlichen Zahlen hinweisen.

Basel, im September 1897.

Der Verfasser.

Vorwort zur vierten Auflage.

Der Zeitraum von mehr als drei Jahren, welcher seit dem Erscheinen der dritten Auflage verstrichen ist, hat zwar eine reichliche Anzahl technisch wichtiger künstlicher Farbstoffe, für die chemische Erkenntniss derselben aber wenig neues gebracht, und es scheint in der That, als wenn wir uns dem Zeitpunkt nähern, in welchem die organischen Farbstoffe zu den ihrer Constitution nach beststudirten Körpern gehören.

Wenn dieses von den künstlichen Farbstoffen gesagt werden kann, so müssen wir doch gestehen, dass wir in Bezug auf die in der Natur vorkommenden Produkte von diesem Ziel noch weit entfernt sind. Bis jetzt bildete der grösste Theil derselben unter dem Titel: „Farbstoffe unbekannter Constitution" einen sowohl für den Verfasser als für den Leser unerfreulichen Anhang. Nach und nach ist es gelungen, einen nicht unwesentlichen Theil der dort behandelten Körper den wohlcharakterisirten Farbstoffklassen einzureihen, und diesmal stehen wir nicht an, einige wichtige Glieder dieser Gruppe gleichfalls hinüberzuziehen: nämlich die Gelbholz-, Rothholz- und Blauholzfarbstoffe, sowie den Cochenillefarbstoff, obwohl dieses mit Bezug auf Letzteren vielleicht etwas gewagt erscheinen mag.

Das Erscheinen eines vortrefflichen Specialwerkes (Chemie der natürlichen Farbstoffe von Dr. Hans Rupe. Vieweg, Verlag 1900), welches die natürlichen Farbstoffe etwa auf demselben Raum behandelt, wie ihn das vorliegende Buch

einnimmt, hat mich veranlasst, dieselben ganz fortzulassen, soweit unsere Kenntnisse über ihre Constitution nicht zu ihrer Einreihung in die chemischen Farbstoffgruppen genügen.

Den Praktikern aber, welche in der vierten Auflage diesen oder jenen unlängst im Handel erschienenen Azofarbstoff vermissen sollten, möchte ich in Erinnerung rufen, dass eine erschöpfende Behandlung sämmtlicher Farbstoffe nicht im Rahmen des Buches liegt, und wir uns bei der gegenwärtig ungeheuren Anzahl der Handelsfarbstoffe mit der Aufführung der wirklich typischen chemischen Verbindungen begnügen müssen.

Die Namen der am häufigsten benutzten Literaturquellen sind wie früher in folgender Weise abgekürzt:

Ber.	=	Berichte der deutschen chem. Gesellschaft.
Annal.	=	Annalen der Chemie und Pharmacie (jetzt Liebig's Annalen).
Journ. pr.	=	Journal für praktische Chemie.
Friedl.	=	P. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation. Bd. I, II und III. Verlag von Julius Springer, Berlin.
D. R. P.	=	Deutsches Reichspatent.

Basel, im Februar 1901.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichniss.

Einleitung.

Gewisse chemische Individuen besitzen die Eigenschaft, nur einzelne Bestandtheile des weissen Lichts zu reflectiren oder durchzulassen, die anderen jedoch zu absorbiren. Mit anderen Worten: solche Körper erscheinen in einer eigenthümlichen, mehr oder weniger charakteristischen Färbung. Derartige Körper finden sich unter den sogenannten chemischen Elementen, und es kann die Färbung derselben (wie z. B. beim Jod) je nach Form und Aggregatzustand eine ganz verschiedene sein. Einige Elemente (z. B. das Chrom) bilden durchweg gefärbte Verbindungen, bei anderen ist eine Färbung der letzteren gewissermaassen als ein Ausnahmsfall zu betrachten, und hängt dann, wenn dieselbe nicht durch ein hinzugetretenes farbgebendes Element bedingt ist, von der Constitution der Verbindung ab.

In letztere Kategorie müssen die gefärbten Kohlenstoffverbindungen gestellt werden.

Von den sogenannten organischen Verbindungen, welche neben dem nie fehlenden Kohlenstoff meistens Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthalten, ist ein grosser, und wohl bei weitem der grösste Theil ungefärbt. Andererseits geht der Kohlenstoff mit den gleichen Elementen oft Verbindungen ein, deren Färbung an Intensität und Charakter diejenigen aller anderen Elemente weit übertrifft.

Solche gefärbte Kohlenstoffverbindungen unterscheiden sich häufig in ihrer procentischen Zusammensetzung nur wenig oder gar nicht von anderen gänzlich farblosen.

Aus letzterer Thatsache geht nun mit Sicherheit hervor, dass es lediglich die Struktur dieser Verbindungen ist, welche in einem Fall die Färbung und im anderen die Farblosigkeit bedingt.

Wie die farblosen, so werden auch die gefärbten Kohlenstoffverbindungen im Lebensprocess der Thiere und Pflanzen gebildet, und solche Verbindungen sind es, welche schon in den ältesten Zeiten als Farbmaterialien Verwendung gefunden haben.

Obwohl die in der Natur vorkommenden Farbstoffe schon seit längerer Zeit Gegenstand ausführlicher chemischer Untersuchungen gewesen sind, haben uns letztere doch der allgemeinen Kenntniss der gefärbten Kohlenstoffverbindungen nur wenig näher geführt.

Erst als es gelang, Farbstoffe auf synthetischem Wege künstlich darzustellen, haben wir nach und nach die Constitution eines grossen Theils dieser Körper näher kennen gelernt.

So wenig man bis jetzt auch etwas über die eigentliche Ursache der Färbung weiss, ist man doch zu der Erkenntniss gelangt, dass diese Färbung eine Charaktereigenschaft ganzer Klassen von chemischen Verbindungen ist, und ist durch die genauere Kenntniss der Constitution dieser Verbindungen in Stand gesetzt, auf einen gewissen Zusammenhang zwischen Färbung und chemischer Struktur zu schliessen.

Es ist zweifellos, dass die Färbung organischer Kohlenstoffverbindungen durch das Vorkommen gewisser, meist mehrwerthiger Gruppen in denselben bedingt wird.

Solche Gruppen, welche wohl stets aus mehreren Elementar-Atomen zusammengesetzt sein müssen, zeigen alle das gemeinsame Verhalten, dass sie Wasserstoff aufzunehmen im Stande sind: Sie gehören zu den ungesättigten Radikalen. Durch Aufnahme von Wasserstoff (meistens 2 Atomen) verlieren dieselben die Fähigkeit, Färbung zu erzeugen.

Die Folge davon ist, dass sich alle gefärbten Kohlenstoffverbindungen durch nascenten Wasserstoff in ungefärbte Körper verwandeln lassen.

Allerdings können sich auch hier andere Processe als eine blosse Wasserstoffaddition abspielen. So z. B. wird die Nitrogruppe durch Reduktion in eine Amidogruppe übergeführt, die sich durch Oxydation nicht mehr glatt in die Nitrogruppe zurückverwandeln lässt. Ebenso wird die Azogruppe in zwei Amidogruppen gespalten. Als Zwischenprodukte treten im letzteren Falle jedoch häufig Hydrazokörper auf, und diese können als Prototypen einer Reihe von farblosen Substanzen angesehen werden, welche man Leukokörper nennt. Ein grosser Theil der Farbstoffe geht bei der

Reduktion in solche Leukokörper über, welche meist um zwei Wasserstoffatome reicher sind als der Farbstoff, und die sich durch Oxydation wieder in letztere zurückführen lassen.

Diese Thatsache veranlasste Gräbe und Liebermann schon im Jahre 1867 (*1*) in den gefärbten Kohlenstoffverbindungen, welche durch Reduktion in Leukokörper übergehen, eine Bindung der farbgebenden Gruppen in der Weise, wie sie damals zwischen den Sauerstoffatomen des Chinons allgemein angenommen wurde, zu vermuthen. Im Jahre 1876 stellte O. N. Witt (*2*) eine ausführlichere Theorie über das Wesen der Farbstoffe auf, welche sich in folgenden Sätzen zusammenfassen lässt:

Die Farbstoffnatur eines Körpers ist bedingt durch die Anwesenheit einer gewissen Atomgruppe, welche als farbgebende Gruppe oder Chromophor zu bezeichnen ist.

Durch Eintritt des Chromophors entsteht zunächst ein mehr oder weniger gefärbter Körper, welcher jedoch kein eigentlicher Farbstoff ist; für die Erzeugung eines solchen ist der Eintritt eines oder mehrerer Radikale nothwendig, welche dem Körper salzbildende (saure oder basische) Eigenschaften verleihen.

Solche Körper, welche nur das Chromophor enthalten, bezeichnet Witt als „Chromogene". Erst durch Eintritt von salzbildenden Gruppen werden die Chromogene zu wirklichen Farbstoffen.

Es ist hier vor allem nöthig, den Unterschied zwischen gefärbten Körpern und eigentlichen Farbstoffen etwas näher zu präcisiren.

Wir verstehen unter wirklichen Farbstoffen solche Körper, welche ausser ihrer eigentlichen Färbung noch die Eigenschaft des Färbens besitzen. Es beruht letztere auf einer eigenthümlichen Verwandtschaft der Farbstoffe zur Faser, namentlich zur Thierfaser.

Bringt man beispielsweise einen Seidenstrang in die Lösung eines Farbstoffs, so färbt sich der erstere nach und nach, während die Flüssigkeit, wenn sie nicht zu concentrirt war, schliesslich ihren Farbstoffgehalt verliert.

Diese Eigenschaft des Anfärbens kommt nun hauptsächlich solchen Körpern zu, welche einen mehr oder weniger ausgesprochenen Säure- oder Basencharakter besitzen.

Es ist nicht zu bezweifeln, dass diese Erscheinung, wenigstens in vielen Fällen, mit einer theils basischen, theils sauren Eigen-

---

1) Berichte I, p. 106. — *2*) Berichte IX, p. 522.

schaft der Faser zusammenhängt, welche sich in einem Fall der Farbsäure, im andern der Farbbase gegenüber geltend macht.

Gewisse Thatsachen sprechen dafür, dass die Verbindungen der Farbstoffe mit der Faser nichts anderes sind als salzartige Verbindungen, in welchen die Faser, nach Art einer Amidosäure, in einem Fall die Rolle einer Säure, im andern die Rolle einer Base spielt.

Das Rosanilin ist z. B. in Form seiner freien Base (Carbinolbase) ungefärbt, während seine Salze gefärbt sind. Bringt man jedoch in die farblose Lösung der Rosanilinbase einen Woll- oder Seidenstrang und erwärmt die Flüssigkeit, so färbt sich der Strang intensiv roth, und zwar ebenso intensiv, als ob die entsprechende Menge von Rosanilinchlorhydrat oder eines andern Rosanilinsalzes angewendet wurde. Diese Erscheinung ist kaum anders zu erklären, als dass die farblose Rosanilinbase mit der Faser eine Verbindung eingeht, welche sich wie ein Salz des Rosanilins verhält und wie dieses gefärbt ist. Die Faser spielt in dieser Verbindung die Rolle einer Säure.

Dass einem sauren Farbstoff gegenüber die Faser die Rolle einer Base spielt, lässt sich in sehr instruktiver Weise mit dem chinoïden Aethyläther des Tetrabromphenolphtaleïns zeigen. (Siehe Phtaleïne w. u.) Dieser Aether ist im freien Zustande schwach gelb, und verdünnte Lösungen erscheinen fast farblos, seine Alkalisalze dagegen sind intensiv blau gefärbt. Säuert man die blaue Lösung des Salzes bis zur Farblosigkeit mit Essigsäure an, so lässt sich in derselben ein Seidenstrang intensiv blau färben.

Farbsäuren (z. B. die Sulfosäuren der Amidoazokörper) besitzen überhaupt häufig eine andere Färbung als ihre Alkalisalze. Hier tritt nun die Erscheinung ein, dass die freie Sulfosäure die Faser nicht mit der ihr eigenthümlichen Farbe, sondern mit der ihrer Alkalisalze anfärbt. Die Faser muss hier also die Rolle einer Base spielen, meistens aber ist sie nicht im Stande, die Alkalisalze starker Farbsäuren zu zerlegen. Letztere färben daher nur an, wenn sie vorher durch eine stärkere Säure in Freiheit gesetzt werden.

Salze von Farbbasen werden vermuthlich durch den Färbeprocess zerlegt, wenigstens erklärt diese Annahme die Thatsache, dass gewisse sehr stark basische Farbstoffe in Form ihrer Salze die Wolle nicht anfärben. Ein solcher Farbstoff ist z. B. das Methylgrün. Seine Salze sind, wie die aller Ammoniumbasen, sehr beständig, ein hineingebrachter Wollstrang vermag dieselben nicht zu zerlegen

und wird deshalb nur schwach gefärbt. Die Seidenfaser scheint stärker saure Eigenschaften zu besitzen als die Wollfaser, da sie auch durch derartige Farbstoffe gefärbt wird.

Schwieriger ist wohl vom chemischen Standpunkt die Eigenschaft einiger natürlichen Farbstoffe (Curcumin, Carthamin, Orleans), sowie vieler Azofarbstoffe, sich mit der Pflanzenfaser direkt zu vereinigen, erklärbar. Verschiedene Tetrazofarbstoffe fixiren sich in Form der Salze ihrer Sulfosäuren direkt auf ungebeizter Baumwolle.

Einige Pflanzengewebe, z. B. die Jute (Bastfaser von *Corchorus*-Arten), besitzen in Folge ihres Gehaltes an inkrustirenden Substanzen die Eigenschaft, die meisten Farbstoffe direkt zu fixiren. Bemerkenswerth ist ferner die Eigenschaft einiger basischen Farbstoffe, auf präcipitirtem Schwefel, gallertartiger Kieselsäure, Kieselguhr etc. anzufärben.

Schliesslich sind hier noch die Eigenschaften der sogenannten Oxycellulose zu erwähnen.

Behandelt man reine Pflanzenfaser mit Chlor, Chromsäure oder ähnlichen Oxydationsmitteln, so erhält sie dadurch die Eigenschaft, basische Farbstoffe zu fixiren.

Der Umstand, dass sich manche der hier erwähnten Thatsachen, wie z. B. das Anfärben von Schwefel, Kieselguhr,*) ungebeizter Baumwolle etc., durch die oben entwickelte chemische Färbetheorie nicht erklären lassen, veranlasst viele, den Färbeprocess als durch rein mechanische Flächenanziehung bedingt anzusehen, ohne damit eine Erklärung einer solchen Anziehung zu geben. Zwischen beiden schroffen Gegensätzen nimmt eine von O. N. Witt mit grossem Geschick entwickelte Theorie des Färbeprocesses (*3*) eine vermittelnde Stellung ein.

Witt fasst die Färbung der Faser als eine starre Lösung, etwa wie die Lösung eines Metalloxydes in einem erstarrten Glasfluss auf, und vergleicht das Entfärbtwerden einer Farbstofflösung durch einen sich färbenden Wollstrang mit dem Ausschütteln einer in Wasser gelösten Substanz mit Aether.

Es ist hier um so schwieriger, für die eine oder andere Ansicht Stellung zu nehmen, als der Unterschied zwischen chemischer

*) Nach Versuchen des Verfassers werden übrigens reine, mit Säure behandelte und ausgeglühte Diatomeenpanzer nicht angefärbt!

3) Witt, Färberzeitung 1890—91 Heft 1.

Verbindung, Lösung, und mechanischer Anziehung keineswegs ganz scharf zu definiren ist.

Bei einer näheren Betrachtung der Gruppen, welche als Chromophore wirken, sehen wir, dass dieselben in den meisten Fällen aus mehrwerthigen Elementen bestehen und ausser etwa vorhandenem Kohlenstoff häufig noch Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel enthalten. Die früher (*4*) vertretene Anschauung, dass Kohlenwasserstoffe nicht gefärbt sein können, ist durch das Bekanntwerden mehrerer zweifellos gefärbter Kohlenwasserstoffe unhaltbar geworden. Als Beispiel gefärbter Kohlenwasserstoffe können das Carotin und Biphenylenäthen gelten (*5*). Letzterer Kohlenwasserstoff enthält als Chromophor zweifellos die Gruppe $>C=C<$. Durch Reduktion wird er in einen wasserstoffreicheren farblosen Kohlenwasserstoff (Leukokörper) übergeführt, aus dem er durch Oxydation wieder erhalten werden kann.

Man kann im allgemeinen die Regel aufstellen, dass eine an sich chromophore Gruppe stets am wirksamsten ist, wenn sie in einem möglichst kohlenstoffreichen Atomcomplex steht. Der Aethylenrest $>C=C<$ besitzt für gewöhnlich nicht die Wirkung eines Chromophors, diese kommt nur in einem Fall wie dem vorliegenden, wo dieser Rest zwischen zwei Diphenylengruppen steht, zur Geltung.

Andererseits kommen selbst die stärksten Chromophore nicht als solche zur Wirkung, wenn sie in kohlenstoffarmen Complexen stehen. Man findet aus diesem Grunde gefärbte Kohlenstoffverbindungen in der Fettreihe nur ganz vereinzelt, sie gehören fast ausschliesslich der aromatischen Reihe an.

Wie schon oben erwähnt, sind die meisten chromophoren Gruppen mehrwerthig. Als einwerthiges Chromophor steht fast vereinzelt die Nitrogruppe da. Diese ist aber für sich allein kaum im Stande, einen Kohlenwasserstoff zu färben. Es ist dazu die Gegenwart eines salzbildenden Radikals nöthig, welches vielleicht mit dem Chromophor ein geschlossenes Ganzes bildet.

Aehnlich liegen die Verhältnisse meist, wenn ein mehrwerthiges Chromophor mit je einer Valenz in mehrere Kohlenwasserstoffreste eintritt, welche unter einander nicht in Verbindung

---

4) Vergl. 1. Auflage dieses Buches, Seite 2. — *5*) De la Harpe und van Dorp. Ber. 7, p. 1046. Gräbe, Ber. 25, p. 3146.

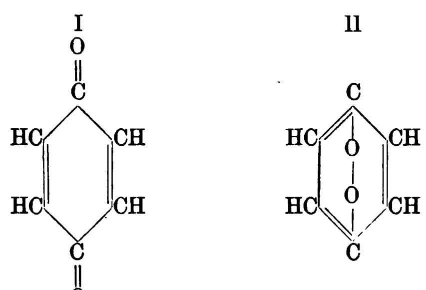
stehen, wie dieses z. B. in den einfachen Ketonen der Fall ist, während bei den Doppelketonen (Chinonen), sowie bei ringförmig constituirten einfachen Ketonen (z. B. Diphenylenketon oder Xanthon) Färbung vorliegt.

Das Azobenzol bildet in dieser Hinsicht eine scheinbare Ausnahme (siehe weiter unten).

Die Ketongruppe „C = O“ ist, namentlich wenn sie, wie in den Chinonen, zweimal vorkommt, eines der wichtigsten und häufigsten Chromophore. Das darin enthaltene Sauerstoffatom kann durch andere zweiwerthige Radikale, wie durch Schwefel oder durch zwei Valenzen des dreiwerthigen Stickstoffs ersetzt werden, und es entstehen dann die Gruppen C = S und C = N —, bei welchen die chromophoren Eigenschaften noch erheblich gesteigert sind.

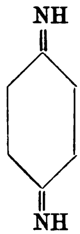
So sind z. B. die Derivate der meisten einfachen Ketone ungefärbt, die der Thioketone, Ketonimide und Hydrazone gefärbt.

Die Gruppe „C = O“ scheint, wie schon oben bemerkt, nur im geschlossenen Kohlenstoffring als Chromophor zur Geltung zu kommen. Dem Typus der Doppelketone (Ortho- und Parachinone) lässt sich eine grosse Anzahl von Farbstoffen unterordnen, und wenn man die heute ziemlich allgemein herrschende Ansicht über die Constitution der Chinone consequent durchführen will, d. h. wenn man die unten stehende Formel I der Formel II vorzieht, so muss auch die Formelschreibweise einer grossen Anzahl von Farbstoffen geändert werden.

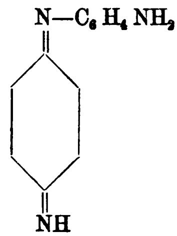


Chinon.

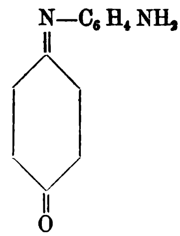
Man muss alsdann in den vom Chinonimid abgeleiteten Indaminen ebenfalls eine Umwandlung der tertiären Kohlenstoffatome in sekundäre annehmen.



Chinondiimid.
(Unbekannt.)

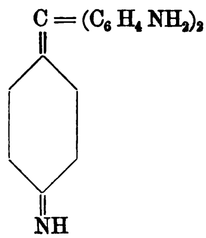


Indamin.

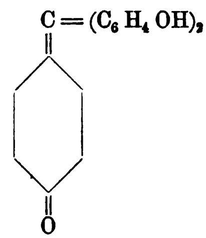


Indophenol.

Auch im Rosanilin und in der Rosolsäure kann eine ähnliche Constitution angenommen werden.



Rosanilin.

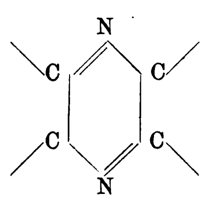


Rosolsäure.

Hier wäre der Sauerstoff der einen Ketongruppe durch einen zweiwerthigen Methanrest vertreten.

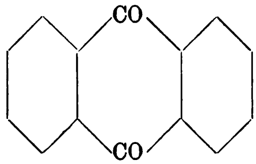
Analog den Parachinonen, sind die Orthochinone, z. B. das β Naphtochinon, das Phenanthrenchinon etc. constituirt, diese bilden aber wieder den Uebergang zu einer Reihe von Körpern, die sich in mancher Hinsicht den Parachinonen an die Seite stellen lassen: den Azinen.

Reagirt ein Orthochinon auf ein Orthodiamin, so treten die Sauerstoffatome des letzteren aus, und an ihre Stelle treten tertiär gebundene Stickstoffatome. Es wird so ein neuer, aus zwei Stickstoff- und vier Kohlenstoffatomen bestehender sechsgliedriger

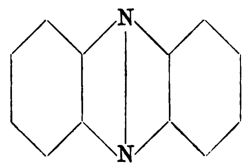


Ring gebildet, welcher sich insofern mit dem Parachinonring vergleichen lässt, als hier die beiden in Parastellung befindlichen chromophoren CO-Gruppen durch tertiäre Stickstoffatome vertreten sind.

Diese Analogie tritt am deutlichsten hervor, wenn man das einfachste aromatische Azin mit dem Anthrachinon vergleicht:

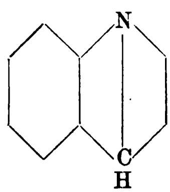


Anthrachinon.

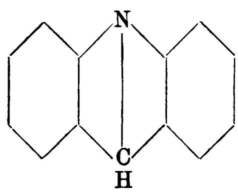


Phenazin.

Den Azinen sind in gewisser Hinsicht das Chinolin und das Acridin analog,



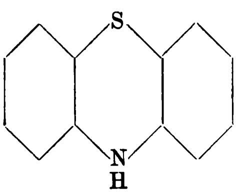
Chinolin.



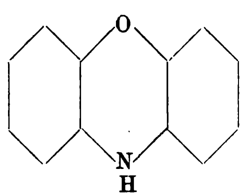
Acridin.

Hier ist nur ein Kohlenstoff durch Stickstoff vertreten, und wohl darum die chromogene Natur dieser Körper weniger ausgeprägt wie die der vorigen.

Aehnliche mehrgliedrige Ringe entstehen, wenn ein zweiwerthiges Radikal, wie Sauerstoff, Schwefel, oder die Imidgruppe zwischen die beiden Benzolkerne substituirter Diphenylamine in Orthostellung zum Stickstoff tritt. Zum Beispiel:



Thiodiphenylamin.

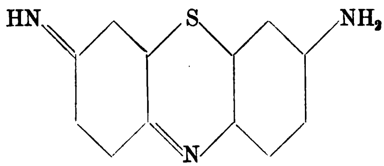


Phenoxazin.

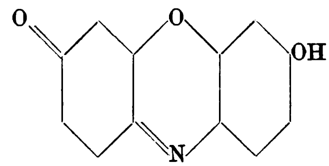
Derartige Ringe wirken aber nicht als Chromophor, denn sie lassen sich nicht ohne Sprengung hydriren. Ihre Paraoxy- und

Paraamidoderivate sind jedoch die Leukoverbindungen wichtiger Farbstoffe, der Oxazone und Thiazone (Thionine), welche analog den Indaminen und Indophenolen einen Parachinonrest enthalten und sich von diesen nur durch das Vorhandensein des in der Orthobindung befindlichen zweiwerthigen Radikals unterscheiden.

Typische Beispiele für solche Constitution bilden folgende Farbstoffe:



Thionin.



Resorufin.

Als zweiwerthiges Radikal könnte in sonst ganz analog constituirten Körpern auch die freie oder substituirte Imidgruppe, an Stelle des tertiär gebundenen Stickstoffs der dreiwerthige Methanrest $\equiv C - H$ oder Phenylmethanrest $\equiv C - C_6H_5$ stehen.

Es lässt sich im allgemeinen die Regel aufstellen, dass die einfachsten Chromophore zunächst gelbe Farbstoffe erzeugen und dass die Farbe erst bei den stärkeren und complexeren durch Roth in Blau etc. übergeht. So sind z. B. alle wahren Chinolin- und Acridinfarbstoffe gelb gefärbt, während bei den Azinen nur die einfachsten Repräsentanten diese Farbe zeigen, die dann durch Eintritt salzbildender Gruppen in Roth bis Blau übergeht.

In noch anderen Farbstoffen muss der Laktonring $-O-C{=}O$ angenommen werden, in welchem ebenfalls wieder die Sauerstoffatome durch primär gebundenen Stickstoff ersetzt werden können (Indigofarbstoffe).

Ueberblickt man die Constitution der hier behandelten Chromogene, so findet man, dass die meisten derselben das Chromophor in einem geschlossenen Ring als eine Gruppe enthalten, die sich von den übrigen Gliedern durch Valenz und Bindung wesentlich unterscheidet.

Wir sehen z. B. in den nach dem Chinontypus constituirten Körpern zwei sekundär gebundene Kohlenstoffatome neben vier tertiären.

Auch wo vier sekundäre Kohlenstoffatome vorhanden sind, wie

z. B. in der Rhodizonsäure $C_6(OH)_2O_4$, bleibt die Färbung bestehen. Werden aber alle sechs Kohlenstoffatome des Benzols in secundäre übergeführt, wie es beim Trichinoyl oder Perchinon, C_6O_6, der Fall ist, so verschwindet die Färbung völlig.

Hier muss bemerkt werden, dass Trichinoyl im wasserfreien Zustande nicht bekannt ist, das Hydrat aber auch als zwölffach hydroxylirtes Hexamethylen, $C_6(OH)_{12} + 2H_2O$ aufgefasst werden kann, für dessen Färbung kein Grund vorliegt.

Das gleiche geschieht, wenn durch Reduktion das Chinon in Hydrochinon und dadurch sämmtliche Kohlenstoffatome in tertiäre übergeführt werden. Der Gedanke, die Färbung der Kohlenstoffverbindungen mit der Existenz eines solchen heterogenen Ringes in Zusammenhang zu bringen, hat an sich viel Verlockendes, aber es ist nicht zu leugnen, dass eine Anzahl von gefärbten Körpern diesen Bedingungen nicht entsprechen. Solche Körper sind unter anderen die Thioketone und Ketonimide, wie z. B. das Tetramethyldiamidothiobenzophenon:

$$\begin{array}{c}(CH_3)_2NC_6H_4-\underset{\underset{\displaystyle S}{\|}}{C}-C_6H_4N(CH_3)_2\end{array}$$

und das Auramin:

$$\begin{array}{c}(CH_3)_2NC_6H_4-\underset{\underset{\displaystyle NH}{\|}}{C}-C_6H_4N(CH_3)_2,\end{array}$$

bei denen das Chromophor CS und C NH nicht in einem geschlossenen Ring, sondern in einer offenen Kette zu stehen scheint.

Die entsprechende Sauerstoffverbindung, das Tetramethyldiamidobenzophenon, ist zwar kaum gefärbt, färbt aber tannirte Baumwolle schwach gelb.

Uebrigens lassen sich auch diese Körper dem parachinoiden Typus einreihen, und für das Auramin gewinnt sogar die parachinoide Formel:

$$(CH_3)_2\underset{Cl}{N}=C_6H_4=\underset{\underset{\displaystyle NH_2}{|}}{C}-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

immer mehr an Wahrscheinlichkeit.

Einige, benachbarte Hydroxylgruppen enthaltende Ketone, z. B. das Gallacetophenon

$$CH_3-CO-C_6H_2\overset{1.2.3}{(OH)_3}$$

zeigen, obwohl an sich nur schwach gefärbt, die Eigenschaften kräftiger Beizenfarbstoffe.

Auch die Nitrokörper lassen sich schwierig in obige Reihe bringen, und wir sehen in ihnen fast den einzigen Fall, wo eine einwerthige Gruppe als Chromophor wirkt. Es unterliegt aber wohl keinem Zweifel, dass in den amidirten und hydroxylirten Nitrokörpern gewisse Beziehungen zwischen der Nitrogruppe und dem Hydroxyl oder Amid obwalten. Es ist gar nicht unwahrscheinlich, dass den Nitrophenolen eine ähnliche Constitution zukommt, wie den Nitrosophenolen, welche gegenwärtig allgemein als Chinonoxime aufgefasst werden.

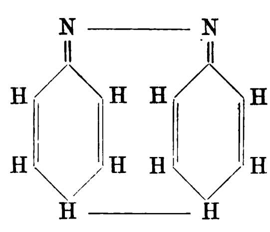
Eine Klasse von Farbstoffen, deren Eigenschaften mit Bezug auf ihre Constitution auffallen müssen, sind die Azokörper, speciell aber ihr einfachster Repräsentant, das Azobenzol.

Während wir durch Substitution eines einzelnen Wasserstoffs in einem Benzolring, selbst wenn zwei solcher Ringe durch ein zweiwerthiges Radikal verkettet werden, wenig oder gar nicht gefärbte Körper erhalten, ist das Azobenzol eine intensiv gefärbte Verbindung und ein starkes Chromogen.

Es liesse dieses an sich fast die Vermuthung aufkommen, dass dem Azobenzol nicht in allen Reaktionen die einfache Constitutionsformel $C_6H_5 - N = N - C_6H_5$ zukommt, und einzelne Thatsachen könnten hier zu weiteren Speculationen verleiten!

Die grosse Leichtigkeit, mit welcher das Azobenzol, namentlich aber das daraus entstehende Hydrazobenzol in ein Derivat des Diphenyls, das Benzidin, übergeht, scheint fast darauf hinzudeuten, dass zwischen den beiden Benzolkernen eine Art von loser Bindung vorliegt. Es liesse sich diese nur mit der Anschauung vereinigen, dass, nach Analogie der Chinone, eine Lösung der doppelten Bindungen im Benzolring stattfindet.

Es käme diese Auffassung in nachstehender Formel zum Ausdruck:



Selbstredend gehören derartige Formeln in das Gebiet der Hypothese und können nur als Versuche, die sämmtlichen Farbstoffe unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen, betrachtet werden.

Eine Formel, welche sich von der obigen nur dadurch unterscheidet, dass sie statt der Parabindung eine Orthobindung der Benzolkerne enthält, ist unlängst von Armstrong (Proc. Chem. Soc. 1892 p. 101) aufgestellt worden. Diese Bindung dürfte aber der Benzidinumlagerung keine Rechnung tragen.

Die substituirten Azokörper (eigentlichen Azofarbstoffe) lassen sich, auf Grund ihrer weiter unten besprochenen Tautomerie mit den Hydrazonen, unschwer dem Chinontypus einreihen.

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_4OH \qquad C_6H_5 - \overset{H}{N} - N = C_6H_4 = O$$

Oxyazobenzol — Benzochinonphenylhydrazon.

Eine Eigenthümlichkeit der Radikale, welche als Chromophore dienen können, ist die, dass sie dem betreffenden Körper stets eine gewisse Tendenz entweder zur Basicität oder zur Acidität verleihen, dass sie mit andern Worten niemals völlig neutrale Gruppen sind. Durch die eintretenden salzbildenden Gruppen wird diese Eigenschaft nach der einen oder anderen Richtung verstärkt. Wir können die Chromophore nach diesem Verhalten in säurebildende (electronegative) und basenbildende (electropositive) eintheilen.

Die Chinongruppe ist z. B. ein stark säurebildendes Chromophor. Während die einfach hydroxylirten Kohlenwasserstoffe nur schwach saure Eigenschaften besitzen, ist der Säurecharakter der hydroxylirten Chinone ein sehr starker. Eine ähnliche Wirkung kommt der Nitrogruppe zu. Chromophore, welche neben Stickstoff keinen Sauerstoff enthalten, zeigen die Tendenz zur Basenbildung.

Es bleibt hier noch übrig, die mehrfach erwähnten salzbildenden Gruppen einer näheren Betrachtung zu unterziehen.

Die Wirkung dieser salzbildenden Gruppen kann eine ganz verschiedene sein, und wir sind auch hier berechtigt, dieselben in zwei scharf gesonderte Klassen zu theilen.

Einige, vorzugsweise saure Radikale, wie z. B. die Sulfogruppe SO_3H und die Carboxylgruppe $CO\,OH$, sind im Stande, einem

Chromogen saure Eigenschaften zu verleihen, ohne die Färbung desselben erheblich zu beeinflussen oder zu steigern.

Derartige Körper zeigen dann das Verhalten von sauren Farbstoffen, und dem eingetretenen Säurerest kommt die Rolle zu, die Vereinigung mit der Faser zu vermitteln.

Azobenzol hat z. B. als völlig neutraler Körper keine Verwandtschaft zur Thierfaser. Die Sulfosäuren und Carbonsäuren desselben wirken dagegen als schwache Farbstoffe. Ganz anders ist der Einfluss der Hydroxyl- sowie der Amidogruppe.

Diese Radikale ertheilen einerseits dem Chromogen saure oder basische Eigenschaften, andererseits wird aber durch ihren Eintritt die Färbung des Körpers erheblich modificirt, meist gesteigert, häufig sogar erst hervorgerufen. Während die Radikale der ersteren Kategorie (die Sulfo- und Carboxylgruppe) einfach als „Salzbildner“ bezeichnet werden können, möchten wir für die letzteren die von Witt vorgeschlagene Bezeichnung „Auxochrome“ (*6*) adoptiren.

Diese Gruppen stehen zu dem Chromophor stets in gewissen, noch nicht aufgeklärten Beziehungen. Wir sehen z. B. an dem oben erwähnten Beispiel der Oxychinone, dass die chromophore Chinongruppe dem auxochromen Hydroxyl stark saure Eigenschaften ertheilt. Ein ähnliches ist in den Phtaleïnen und Rosolsäurefarbstoffen der Fall. Diese Hydroxylgruppen übernehmen aber gleichzeitig die Rolle der Salzbildner: sie sind es, welche die Verwandtschaft zur Faser vermitteln. Etwas anders ist in den meisten Fällen das Verhalten der auxochromen Amidogruppen zu den basenbildenden Chromophoren.

Es kann dieses Verhalten leicht an den basischen Triphenylmethanfarbstoffen, z. B. am Rosanilin, klar gemacht werden. Das Rosanilin enthält das Chromophor $= C = R = NH$, ausserdem aber zwei auxochrome Amidogruppen.

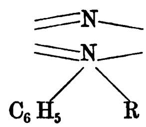
Unstreitig ist es die Imidgruppe des Chromophors, an welche sich bei Bildung der einsäurigen rothgefärbten Rosanilinsalze der Säurerest anlagert und welche auch bei der Fixation auf der Faser die vermittelnde Rolle spielt.

Letzteres geht schon aus dem Umstand hervor, dass sich das Rosanilin mit der rothen Farbe dieser Salze anfärbt, während die durch Absättigen der Amidogruppen entstehenden Salze gelb gefärbt sind.

---

6) Witt, Ber. 21, p. 325.

Noch augenfälliger liegen die Verhältnisse bei den Safraninen. Dieselben sind starke Basen und bilden einsäurige rothe Salze, in welchen das Säureradikal an der chromophoren Azoniumgruppe



steht. Der Farbstoffcharakter kommt aber erst durch die Gegenwart der auxochromen Amidogruppen zur Entwicklung. Letztere bilden aber noch labile, blau, resp. grün gefärbte Salze. Die rothe Farbe, mit welcher sich Safranin auf der Faser fixirt, beweist nun, dass hier das Chromophor und nicht die Amidogruppen die Bindung vermittelt, während letztere nur den Basencharakter des Körpers verstärken, aber nicht selbst als Salzbildner wirken.

Mit dieser Verstärkung wird aber gleichzeitig die Intensität der Färbung bedeutend erhöht, wie denn, nach einem von Witt ausgesprochenen Satz, unter zwei sonst analogen Farbstoffen stets derjenige der bessere ist, welcher die stärksten salzbildenden Eigenschaften besitzt.

Es ergiebt sich daraus von selbst, dass die Gegenwart eines basischen Auxochroms neben einem säurebildenden Chromophor, oder das umgekehrte Verhältniss, stets einen schwachen Farbstoff erzeugt. So z. B. besitzen die Nitraniline nur einen schwachen, die Nitrophenole dagegen einen weit stärkeren Farbstoffcharakter.

Aus dem oben Gesagten geht hervor, dass man die wirklichen Farbstoffe, ihrem Verhalten zur Faser gemäss, in zwei grosse Klassen: in basische und saure Farbstoffe eintheilen kann.

Indifferente gefärbte Körper, wie z. B. der Indigo, zeigen an und für sich keine Verwandtschaft zur Faser. Sie können nur zum Färben dienen, wenn sie aus einer löslichen Verbindung unlöslich auf der Faser niedergeschlagen werden (wie bei der Küpenfärbung), oder wenn man ihnen durch Ueberführung in eine Sulfosäure salzbildende Eigenschaften verleiht.

Als neutrale Farbstoffe (wohl auch Salzfarbstoffe) könnten die Salze gewisser Azosulfosäuren bezeichnet werden, welche sich direkt auf der Pflanzenfaser fixiren.

Basische und saure Farbstoffe fixiren sich im allgemeinen nur

auf der thierischen Faser direkt. Die Pflanzenfaser bedarf einer besonderen Beize.

Für basische Farbstoffe dient zu diesem Zweck ganz allgemein die Gerbsäure (Tannin), welche mit ihnen schwerlösliche Verbindungen eingeht.

Bringt man z. B. Baumwolle in eine Gerbsäurelösung, so bleibt ein Theil derselben, selbst nach dem Auswaschen, darauf haften. Auf der so behandelten Baumwolle können jetzt die meisten basischen Farbstoffe gerade so gut aufgefärbt werden, wie auf Wolle.

In der Praxis wird die mit Tannin gebeizte Baumwolle häufig noch mit Brechweinstein oder anderen Antimonpräparaten behandelt. Es entsteht dabei eine unlösliche Verbindung der Gerbsäure mit Antimonoxyd, welche mit grosser Leichtigkeit basische Farbstoffe fixirt.

Die so erhaltenen Färbungen zeichnen sich vor den mit Tannin allein hergestellten durch grössere Beständigkeit gegen Seife aus.

Verschiedene saure Farbstoffe zeigen die Eigenschaft, mit Metalloxyden unlösliche Lacke zu bilden, welche in ihrer Färbung von dem ursprünglichen Farbstoff ganz verschieden sind, und je nach der Natur der Metalle ganz erheblich variiren.

Es wird diese Eigenschaft vielfach zum Fixiren der Farbstoffe auf der Faser, namentlich auf Baumwolle, benutzt, so ausschliesslich bei den Anthrachinonfarbstoffen, und bei einem grossen Theil der in der Natur vorkommenden Farbkörper.

Die Eigenschaft des „Anfärbens auf metallische Beizen" ist eine sehr eigenthümliche, und eine Erklärung für dieselbe ist bis jetzt kaum zu geben. Bringt man einen mit Thonerde oder Eisenoxyd gebeizten Stoff in eine Alizarinflotte, so schlägt sich der betreffende Farbstofflack fest auf der Faser nieder und geht mit derselben eine innige Verbindung ein, denn eine mikroskopische Untersuchung lässt keine festen Farbstoffpartikel erkennen.

Man sollte nun annehmen, dass alle Farbstoffe, welche mit Metalloxyden schwerlösliche Lacke bilden, auch die Eigenschaft des Beizenfärbens zeigen. Dies ist aber nur bei vereinzelten Körpern der Fall.

Die meisten Farbstoffsäuren bilden mit Baryum, Blei etc. schwerlösliche Lacke, ohne sich deshalb in obiger Weise auf damit gebeizten Stoffen zu fixiren. Einmal scheinen nur die mehrwerthigen Metalle, wie Eisen, Aluminium, Chrom, Nickel etc. als

Beizen zu wirken, ferner sind lange nicht alle Farbstoffe, welche mit diesen unlösliche Verbindungen bilden, als Beizenfarbstoffe geeignet.

Wie es scheint, ist es nöthig, dass der entstehende Lack eine gewisse Verbindung mit der Baumwollfaser eingehe; wo diese fehlt, haftet derselbe nur oberflächlich und wird schon während der Färbeprocedur mechanisch entfernt. Die Eigenschaft des Beizenfärbens hängt mit der Constitution, namentlich der relativen Stellung der einzelnen Gruppen zusammen. (Vergl. Oxychinonfarbstoffe.)

Um den Werth eines Farbstoffes als Handelswaare zu bestimmen, giebt es nur ein zuverlässiges Mittel: das Probefärben. Alle zu demselben Zwecke vorgeschlagenen Titrirmethoden sind mehr oder weniger unzuverlässig und werden durch die Natur der vorhandenen Verunreinigungen beeinflusst.

Nur bei einigen in sehr reinem Zustande zur Verwendung kommenden Farbstoffen werden, neben der Probefärbung, gewichtsanalytische Bestimmungen vorgenommen. So z. B. bestimmt man in dem teigförmigen Alizarin nach sorgfältigem Auswaschen den Trockengehalt und etwaigen Aschengehalt.

Das Probefärben ist nichts anderes als eine colorimetrische Vergleichung des zu untersuchenden Farbstoffes mit einem solchen von bestimmtem Gehalt und bekannter Qualität. Werden zwei derartige Farbstoffproben in gleichen Mengen auf genau gleich schwere Woll- oder Seidenstränge gefärbt, so wird man eine Differenz im Farbstoffgehalt von 2—5 Proc. an der Nüancendifferenz beider Stränge noch wahrnehmen können.

Bei einer zweiten Färbung wird es dann gelingen, durch Abänderung der Mengenverhältnisse der Produkte, beide Stränge auf dieselbe Tiefe zu bringen, und der relative Farbgehalt des zu untersuchenden Körpers, mit Bezug auf den bekannten, ergiebt sich dann durch einfache Rechnung. Gleichzeitig kann man aber aus der erhaltenen Nüance einen Schluss auf die Reinheit des Farbstoffes sowie auf die Natur etwa vorhandener Verunreinigungen ziehen.

Für den Zeugdruck finden sowohl die basischen als auch diejenigen sauren Farbstoffe Verwendung, welche mit Metalloxyden Lacke zu bilden im Stande sind (Beizenfarbstoffe).

Bei der Anwendung der basischen Farbstoffe in der Druckerei macht man von der Unlöslichkeit der entsprechenden Tanninverbindungen Gebrauch.

Die Tannate sämmtlicher Farbbasen sind unlöslich in Wasser, aber meist löslich in verdünnter Essigsäure. Man druckt die Farbstoffe gleichzeitig mit Tannin und verdünnter Essigsäure auf. Der in der Essigsäure gelöste Tanninlack durchdringt die Faser, durch das nachfolgende Dämpfen wird die Essigsäure verjagt und der Lack bleibt in unlöslicher Form zurück. Durch eine nachträgliche Passage von Brechweinstein erhalten die basischen Farbstoffe meist eine grössere Seifenbeständigkeit.

Beizenfarbstoffe, wie Alizarin etc., werden in Form der freien Säuren gleichzeitig mit der metallischen Beize (Aluminium-, Eisen- oder Chromacetat) aufgedruckt. Das nachfolgende Dämpfen verjagt auch hier die Essigsäure der Acetate und das zurückbleibende Metalloxyd vereinigt sich mit der Farbsäure zu einem festhaftenden Lack.

Von den in der Natur vorkommenden Farbstoffen ist bis jetzt nur eine kleine Anzahl auf synthetischem Wege dargestellt worden (Indigblau, Alizarin, Purpurin). Trotzdem ist die Zahl der künstlich dargestellten Farbstoffe eine ausserordentlich grosse.

Einige derselben, wie die Phtaleïne, die Xanthone und die Rosolsäure, stehen vielleicht betreffs ihrer Constitution zu einigen natürlich vorkommenden Farbstoffen in gewisser Beziehnng, die meisten gehören jedoch eigenen Körperklassen an, welche weder im Thierreich noch im Pflanzenreich vertreten zu sein scheinen.

Während die in der Natur vorkommenden Körper mit wenigen Ausnahmen (Indigblau, Berberin) nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, finden sich in vielen künstlichen Farbkörpern stickstoffhaltige Gruppen, welche ihnen häufig einen ausgesprochenen Basencharakter verleihen. Einige enthalten ferner Chlor, Brom, Jod oder Schwefel.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Körper haben bis jetzt fast ausschliesslich die Produkte der trocknen Destillation geliefert, unter denen namentlich der bei der Gasfabrikation abfallende Steinkohlentheer eine wichtige Rolle spielt. Die Entdeckung und erste Darstellung der künstlichen Farbstoffe knüpft sich deshalb eng an die ersten Untersuchungen der Produkte der trocknen Destillation, und die weitere Entwicklung der Leuchtgasindustrie hat, im Verein mit einer Reihe darauf bezüglicher wissenschaftlicher Arbeiten, die jetzt in grossartigem Maassstabe betriebene Farbenfabrikation ins Leben gerufen.

Das Verdienst, die ersten Farbstoffe aus den Produkten der trocknen Destillation dargestellt zu haben, gebührt v. Reichenbach (Pittakal aus Holztheer 1832) und Runge (Rosolsäure aus Steinkohlentheer 1834) (*7*).

Die Entdeckungen dieser Chemiker blieben jedoch lange Zeit unbeachtet, und erst, nachdem durch eine Reihe von wissenschaftlichen Untersuchungen die Kenntniss der Produkte der trocknen Destillation wesentlich gefördert worden war, nahm die Bildung gefärbter Derivate aus denselben wieder die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch.

Die Untersuchungen von Mitscherlich, A. W. Hofmann, Zinin, Fritzsche u. A. waren es, welche den Zusammenhang zwischen Benzol, Anilin, Phenol etc. aufklärten, die Constitution dieser Körper klarlegten und dadurch der späteren Farbenindustrie den Boden ebneten.

Der erste zur technischen Verwendnng kommende Farbstoff, das „Mauveïn", wurde 1856 von Perkin entdeckt; fast in dieselbe Zeit fällt die Beobachtung des Rosanilins durch Nathanson, welcher es durch Erhitzen (*8*) von Anilin mit Aethylenchlorid erhielt.

Zwei Jahre später (1858) berichtet A. W. Hofmann (*9*) der Pariser Akademie über das rothe Produkt, welches er durch Einwirkung von Anilin auf Kohlenstofftetrachlorid erhalten hatte. Hofmann sowohl als Nathanson hatten, wenn sie mit reinem Anilin gearbeitet haben, bereits das Pararosanilin in Händen.

Die darauf folgenden 10 Jahre sind fast ausschliesslich der technischen und wissenschaftlichen Ausarbeitung des Rosanilins und seiner Derivate gewidmet.

Am 8. April 1859 wurde von Renard (frères) und Franc (10) in Lyon das erste Patent auf ein von Verguin erfundenes Verfahren zur Darstellung eines rothen Farbstoffs durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Anilin genommen.

Bald darauf erschienen in England und Frankreich eine Menge von Patenten, in welchen statt des Zinnchlorids andere Oxydationsmittel vorgeschlagen wurden. Es ist nicht ersichtlich, ob bei allen diesen Verfahren Rosanilin oder andere Farbstoffe (Mauveïn) ge-

7) Runge, Poggendorff's Annal. 31. pag. 65 u. 512; Reichenbach, Schweiger's Journ. f. Chem. 68, p. 1 — *8*) Nathanson Annal. 98, p. 297 — *9*) A. W. Hofmann, Jahresber. 1858, p. 351 — *10*) Renard frères & Franc, Brev. d'invent. 8. April 1859 nebst 5 Zusätzen.

bildet wurden. Von Renard frères wurde zuerst der Name „Fuchsin“ für das damals noch sehr unreine Handelsprodukt eingeführt.

Von Bedeutung ist von den vielen Oxydationsmitteln nur das von Gerber-Keller vorgeschlagene salpetersaure Quecksilber (October 1859) (*11*).

Im folgenden Jahre (1859) wurde in England gleichzeitig von H. Medlock und von Nicholson die Arsensäure als Oxydationsmittel eingeführt (*12*).

Einige Monate später wurde dieses Verfahren von Girard und de Laire in Frankreich patentirt (*13*).

In einem im Jahre 1861 von Laurent und Castelhaz (*14*) genommenen Patent (Einwirkung von Nitrobenzol auf Eisen und Salzsäure) kann man die ersten Anfänge des Nitrobenzolverfahrens erblicken. Im Jahre 1861 (*15*) entdeckten Kolbe und Schmitt die Synthese der Rosolsäure.

In dasselbe Jahr fällt die erste Beobachtung des Anilinblaus durch Girard und de Laire und in das Jahr 1862 die weitere Ausbildung dieses Processes durch Nicholson (*16*), Monnet und Dury (*17*), welche die Essigsäure, und Wanklyn (*18*), welcher die Benzoësäure im Blaubildungsprocess anwendet.

Im selben Jahre stellte A. W. Hofmann (*19*) die Zusammensetzung des Rosanilins und seine Bildung aus Anilin und Toluidin fest.

Die Entdeckung des Aldehydgrüns fällt ebenfalls in das Jahr 1862 (*20*).

Im Jahre 1863 entdeckte Hofmann die Aethyl- und Methylderivate des Rosanilins und erkannte das Anilinblau als Triphenylrosanilin (*19*).

In dasselbe Jahr fällt die Darstellung des Anilinschwarz durch Lightfoot (*21*).

---

11) Gerber-Keller, Brev. d'invent. 29. 10. 1859 — *12*) Medlock, Engl. Pat. v. 18. Jan. 1860. Nicholson, Engl. Pat. v. 26. Jan. 1860 — *13*) Girard u. de Laire, Brev. d'invent. 26. Mai 1860 — *14*) Laurent u. Castelhaz, Brev. d'invent. 10. Dec. 1861 — *15*) Kolbe u. Schmitt, Annalen 119 p. 169 — *16*) Nicholson, Moniteur Scientif. 7, p. 5; Brev. d'invent. 10. Juli 1862 — *17*) Monnet u. Dury, Brev. d'invent. 30. Mai 1862 — *18*) Wanklyn, Engl. Pat. Nov. 1862 — *19*) Hofmann, Cpt. rend. 54 p. 428, 56 p. 1033 u. 945, 57 p. 1131; Jahresber. 1862, p. 428; Zeitschr. f. Chem. 1863, p. 393 — *20*) Usèbe, Brev. d'invent. v. 28. Oct. 1862 — *21*) Lightfoot, Engl. Pat. v. 17. Jan. 1863; Brev. d'invent. v. 28. Jan. 1863.

1864 bis 1866 kamen mit dem Amidoazobenzol (*22*) und dem bald darauf folgenden Phenylenbraun (*23*) die ersten Azofarbstoffe in den Handel.

1866 wiesen Caro und Wanklyn (*24*) den Zusammenhang zwischen Rosanilin und Rosolsäure nach. In demselben Jahre wurde von Keisser das erste Patent auf Jodgrün genommen (*25*).

1867 stellten Girard und de Laire das Diphenylaminblau dar (*26*).

In demselben Jahre wurde das bereits 1861 von Lauth beobachtete Methylviolett von Poirrier und Chapat im Grossen dargestellt.

1869 stellten Hofmann und Girard (*27*) die Zusammensetzung des Jodgrüns fest. Rosenstiehl wies die Existenz mehrer Rosaniline (*28*) nach.

In dasselbe Jahr fällt die synthetische Darstellung des Alizarins durch Gräbe und Liebermann (*29*), welche als erste technisch durchgeführte Synthese eines in der Natur vorkommenden Farbstoffes von hervorragender Bedeutung ist.

1872 untersuchten Hofmann und Geyger (*30*) das einige Jahre früher in der Technik aufgetauchte Safranin, sowie das Indulin.

1873 veröffentlicht Hofmann seine Untersuchungen über Methylviolett und Methylgrün (*31*).

1874 gelangen die Phtaleïne Baeyer's (Eosin) zur technischen Verwendung.

1876 entdeckten E. und O. Fischer das Pararosanilin und stellten den Zusammenhang desselben mit Triphenylmethan fest (*32*).

1877 stellte Caro (*33*) auf Grund der 1876 von Lauth (*34*) entdeckten Schwefelwasserstoffreaktion das Methylenblau dar. Fast in dieselbe Zeit fällt die Entdeckung des Malachitgrüns von E. u. O.

---

22) Martius u. Griess, Zeitschr. f. Ch. IX p. 132 — *23*) Caro u. Griess, Zeitschr. f. Ch. X p. 278 — *24*) Caro u. Wanklyn, Journ. f. pr. Ch. 100 p. 49 — *25*) Keisser, Brev. d'invent. v. 18. April 1866 — *26*) Girard, de Laire u. Chapoteaut, Brev. d'invent. v. 21. März 1866; 16. März 1867 — *27*) Hofmann u. Girard, Ber. II, p. 447 — *28*) Rosenstiehl, Bull. de la Soc. industr. d. Mulhouse 1869 — *29*) Ber. II p. 14 — *30*) Hofmann u. Geyger, Ber. V p. 526 — *31*) Hofmann, Ber. VI p. 352 — *32*) E. u. O. Fischer, Ann. 194 p. 274 — *33*) D. Patent v. 15. Dec. 1877 No. 1886 — *34*) Ber. IX p. 1035.

Fischer (*35*), sowie von Doebner (*36*), und die von O. N. Witt und Roussin in die Technik eingeführte Synthese der Azofarbstoffe, welche für die Folge eine ausserordentliche Bedeutung erlangen sollte.

1879 führte R. Nietzki mit dem Biebricher Scharlach den ersten Tetrazofarbstoff in die Farbentechnik ein.

1880 wurde von Baeyer (37) das erste Patent auf die künstliche Darstellung des Indigoblaus genommen.

1881 folgen die Indophenole (*38*) und Gallocyanine von Witt und Köchlin.

1883—84 führen H. Caro und A. Kern (*39*) die Synthese der Triphenylmethanfarbstoffe mit Chlorkohlenoxyd in die Technik ein. Es folgte das Auramin und das Viktoriablau durch dieselben.

1884 wurden von Böttiger die ersten baumwollfärbenden Azofarbstoffe zum Patent angemeldet (*40*).

In dem darauf folgenden Jahrzehnt waren namentlich erhebliche Fortschritte auf dem Gebiet der Azofarbstoffe zu verzeichnen, unter denen die beizenfärbenden Azofarbstoffe, Azoschwarz etc. hervorzuheben sind. Durch die Entdeckung der beizenziehenden Eigenschaften der Salicylazofarbstoffe erwuchs in dem „Alizaringelb“ (Nietzki 1887) dem Gelbholz und Kreuzbeerenfarbstoff zum ersten Mal eine erfolgreiche Concurrenz.

Von neuen Farbstoffklassen sind aus diesem Zeitraum hauptsächlich die Rhodamine, Rosinduline, Thiazolfarbstoffe, Pyronine und die einfachen Acridinfarbstoffe zu erwähnen.

Eine grosse Anzahl von rein wissenschaftlichen Untersuchungen hat einerseits die Constitution der schon bekannten Farbstoffe mehr oder weniger aufgeklärt, andererseits viel zur Auffindung neuer synthetischer Methoden beigetragen, von denen viele in der Farbentechnik Verwendung finden*).

Die von der Farbentechnik gegenwärtig verarbeiteten Rohmaterialien sind das im Steinkohlentheer enthaltene Benzol und seine Homologen (Toluol, Xylol), das Naphtalin und das Anthracen.

---

35) E. u. O. Fischer, Ann. 206 p. 130 — *36*) Döbner, Ber. XI p. 1236 — *37*) D. Pat. No. 11 857 v. 19. März 1880 — *38*) Witt u. Köchlin, D. Pat. No. 15 915 u. No. 19 580 — *39*) Caro u. Kern, Americ. Patente v. 25. Dec. 1883; 22. April, 8. Juli u. 2. Dec. 1884 — *40*) D.R.P. 28 753; Friedl. p. 364.

*) Vergl. Heinrich Caro: Ueber die Entwicklung der Theerfarbenindustrie. Berlin 1893. Verl. R. Friedländer & Sohn.

Der Steinkohlentheer der Gasfabriken wird zunächst in besonderen Fabriken, den Theerdestillationen, weiter verarbeitet. Die Theerdestillationen liefern obige Rohmaterialien meist in nicht völlig reinem Zustande. Diese werden nun von einigen Farbenfabriken direkt weiter verarbeitet, meistens sind es aber wieder eigene Etablissements, welche aus dem Rohbenzol: Anilin, Toluidin und Xylidin, aus dem Naphtalin: Naphtylamin und Naphtol darstellen. Das Rohbenzol wird zunächst einer sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen und daraus die Bestandtheile: Benzol, Toluol und Xylol in möglichst reinem Zustande gewonnen. Die höher siedenden flüssigen Kohlenwasserstoffe finden meist unter der Bezeichnung „*solvent naphta*“ als Lösungsmittel, namentlich für die Reinigung von Anthracen, Verwendung. Benzol, Toluol und Xylol werden durch Nitriren und darauf folgende Reduktion in Anilin, Toluidine und Xylidine verwandelt.

Die Anilinfabriken liefern gegenwärtig diese Basen im Zustande vorzüglicher Reinheit. Namentlich verlangt man von dem zur Blaufabrikation verwendeten Anilin (Blauöl) eine vollständige Reinheit.

Ebenso werden jetzt die isomeren Nitrotoluole durch sorgfältige fractionirte Destillation getrennt und aus diesen Ortho- und Paratoluidin in vorzüglicher Reinheit dargestellt. Benzidin, Tolidin etc. sowie die Sulfosäuren der Naphtalinderivate bilden gegenwärtig ebenfalls wichtige Handelsartikel.

Eine chemische Classifikation der organischen Farbstoffe bietet in vieler Hinsicht grosse Schwierigkeiten. Die in den älteren Lehr- und Handbüchern befolgte Eintheilung derselben nach der Natur des zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs muss als eine völlig künstliche betrachtet werden, da bei Durchführung derselben ganze chemisch gut charakterisirte Gruppen, wie z. B. die Azokörper auseinandergerissen, andererseits Farbstoffe von ganz verschiedener Constitution zusammengeführt werden.

Es wurde in der Handbuchauflage*), dem Vorläufer dieses Buches, zum ersten Male versucht, die Farbstoffe nach ihrer chemischen Constitution, namentlich mit Bezug auf ihre farbgebende Gruppe, zu classificiren. Allerdings wurde diese Eintheilung

*) Ladenburg, Handwörterbuch d. Chemie, Artikel „organische Farbstoffe“.

durch die in vielen Fällen noch mangelhafte Kenntniss der Beziehungen zwischen Constitution und Farbstoffcharakter bedeutend erschwert.

Diese Eintheilung der Farbstoffe in natürliche Gruppen hat in den beiden ersten Auflagen dieses Buches wesentliche Veränderungen erfahren, die fortschreitende Erkenntniss der chemischen Constitution der Farbstoffe hat mit der Zeit eine immer grössere Vereinfachung dieser Eintheilung herbeigeführt. In der zweiten Auflage konnten wir die früher getrennten Klassen der Safranine, Induline und Indamine in die gemeinsame Gruppe der Chinonimidfarbstoffe zusammenfassen, heute sind wir in der Lage, ausser den schon in der dritten Auflage bei den Flavonen behandelten natürlichen Farbstoffen dort das Morin, Hämatoxylin und Brasilin, sowie die Carminsäure passend unterzubringen.

Das Erscheinen eines vorzüglichen Specialwerkes (Hans Rupe, Chemie der natürlichen Farbstoffe. F. Vieweg. 1900) veranlasste uns, die als Farbstoffe unbekannter Constitution aufgeführten natürlichen Farbstoffe zum grössten Theil ganz fortzulassen und nur den für die Färberei wichtigen und dabei theoretisch interessanten Orseillefarbstoff mit einigen anders nicht unterzubringenden Produkten, wie Murexid, Canarin und Schwefelfarbstoffe, als Anhang zu geben. Der in der dritten Auflage gegebenen Eintheilung wurde eine neue Abtheilung, bestehend aus den Azomethinen und Stilbenfarbstoffen, eingefügt.

Die Eintheilung der Farbstoffe ist in der vierten Auflage mithin folgende:

I. Nitrokörper.
II. Azokörper.
III. Hydrazone und Pyrazolonfarbstoffe.
IV. Azomethine und Stilbenfarbstoffe.
V. Oxychinone und Chinonoxime.
VI. Di- und Triphenylmethanfarbstoffe.
VII. Chinonimidfarbstoffe.
VIII. Anilinschwarz.
IX. Chinolin- und Acridinfarbstoffe.
X. Thiazolfarbstoffe.
XI. Oxyketone, Xanthone, Flavone und Indone.
XII. Indigofarbstoffe.
XIII. Anhang (Orseille, Murexid, Canarin und Schwefelfarbstoffe).

Mit Bezug auf ihre Färbeeigenschaften können die Farbstoffe, wie dieses aus dem oben Gesagten hervorgeht, in folgende Gruppen eingetheilt werden:

I. Basische Farbstoffe (auf thierische Faser, sowie auf Tanninbeize in neutralem Bade färbend).

II. Saure Farbstoffe (auf thierische Faser im sauren Bade färbend).

III. Beizenfarbstoffe (nur auf gewisse Metalloxyde wie Eisen, Chrom etc. färbend).

IV. Neutrale oder Salzfarbstoffe (Säuren, welche in Form ihrer Alkalisalze auf Pflanzen — sowie auf thierische Faser färben).

Als fünfte Gruppe schliessen sich hier diejenigen Farbstoffe an, welche wie Indigo, gewisse unlösliche Azofarbstoffe etc. wegen ihrer Unlöslichkeit nicht aufgefärbt werden und deshalb direkt auf der Faser erzeugt werden. Sie werden je nach ihrer Herkunft als Küpen- oder Entwicklungsfarben bezeichnet.

I. Nitrokörper.

Sämmtliche Nitroderivate der Amine und Phenole zeigen einen mehr oder weniger ausgesprochenen Farbstoffcharakter, welcher namentlich bei Letzteren stark zur Geltung kommt, weil die Nitrogruppe stets als säurebildendes Chromophor wirkt und den sauren Charakter des Hydroxyls bedeutend verstärkt.

Durch Eintritt mehrerer Nitrogruppen vermag sogar ein Körper, welcher eine schwach basische Gruppe enthält (z. B. Diphenylamin), saure Eigenschaften anzunehmen.

Die sauren Nitrokörper sind besonders in Form ihrer Salze stark gefärbt. p Nitrophenol ist z. B. farblos, seine Salze dagegen sind gelb gefärbt.

Andererseits verlieren basische Nitroderivate ihren Farbstoffcharakter, sobald sie sich mit Säuren zu Salzen vereinigen.

Nitrophenole verlieren ebenfalls den Farbstoffcharakter, sobald durch Eintritt eines Alkylrestes die sauren Eigenschaften des Hydroxyls aufgehoben sind. Nitranisol verhält sich z. B. wie ein nitrirter Kohlenwasserstoff.

Von den Nitrophenolen sind diejenigen am stärksten gefärbt, in denen Nitrogruppe und Hydroxyl zu einander in der Orthostellung stehen.

Alle zur technischen Verwendung kommenden Nitrophenole entsprechen diesen Bedingungen, sie sind Derivate des Orthonitrophenols und seiner Analogen.

Die nahen Beziehungen, in welchen die Nitrophenole zu den sogenannten Nitrosophenolen stehen, und die Thatsache, dass die letzteren Körper wohl richtiger als Chinonoxime aufgefasst werden müssen, macht eine analoge Constitution der Nitrophenole wahrscheinlich und lässt auf einen gewissen Zusammenhang zwischen Hydroxyl und Nitrogruppe schliessen.

Da die Zahl der gefärbten Nitrokörper eine ausserordentlich grosse ist, konnten hier nur diejenigen berücksichtigt werden, welche technische Verwendung gefunden haben. Dieselben sind sämmtlich Säurefarbstoffe.

Dinitrophenolsulfosäure (*1*).

$$\overset{4}{H}SO_3\,C_6\,H_2\,(\overset{2:6}{NO_2})_2\,O\overset{1}{H}.$$

Eine Dinitrophenolsulfosäure, welcher vermuthlich die obige Constitution zukommt, wird durch Erwärmen der o-Nitrophenol-p-Sulfosäure mit verdünnter Salpetersäure erhalten. Eine ähnliche Sulfosäure (vermuthlich: $\overset{1}{O}H\,.\,\overset{2}{N}O_2\,.\,\overset{4}{N}O_2\,.\,\overset{6}{H}SO_3$) entsteht durch Nitriren der Phenoldisulfosäure unter Abspaltung einer Sulfogruppe. Derartige Produkte haben unter den Bezeichnungen „Flavaurin“ oder „Neugelb“ Verwendung gefunden. Sie erzeugen auf Wolle und Seide eine hellgelbe Nüance, sind jedoch ziemlich farbschwach.

Trinitrophenol (Pikrinsäure) (*2*, *3*).

$$C_6\,H_2\,(NO_2)_3\,OH.$$

Die Pikrinsäure entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol, sowie auf viele andere organische Körper (Indigo, Xantorhoeaharz, Aloë). Man stellt sie technisch durch Erhitzen von Phenolsulfosäure (*3*) mit concentrirter Salpetersäure dar.

Sie bildet im reinen Zustande hellgelbe Blätter, welche bei 122,5° schmelzen, sich schwierig in Wasser, leichter in Alkohol lösen.

Mit Metallen bildet sie schön krystallisirbare Salze, von denen sich das Kaliumsalz $C_6H_2(NO_2)_3OK$ durch Schwerlöslichkeit auszeichnet.

Die Pikrinsäure erzeugt im sauren Bade auf Wolle und Seide ein schönes grünstichiges Gelb und findet trotz der Unechtheit der damit erzeugten Färbungen eine starke Verwendung namentlich in der Seidenfärberei.

Hauptsächlich dient sie zum Nüanciren grüner und rother Farbstoffe.

---

1) D. R. P. No. 27271 (erloschen) — *2*) Laurent, Annal. 43, p. 219 — *3*) Schmitt u. Glutz, Ber. II p. 52.

Dinitrokresol.

$$C_6H_2\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{(NO_2)_2}OH.$$

Unter dem Namen Victoriaorange oder Safransurrogat wurde das Natronsalz eines Dinitrokresols als orangegelber Farbstoff in den Handel gebracht (*4*, *5*). Vermuthlich wurde dasselbe durch Behandlung des rohen Kresols mit Salpetersäure, theilweise wohl auch durch Behandlung der rohen Toluidine mit salpetriger Säure und Kochen der entstehenden Diazoverbindung mit Salpetersäure, dargestellt. Es wurde darin einerseits das Dinitroparakresol ($CH_3 : OH : NO_2 : NO_2 = 1. 4. 3. 5.$) vom Schmelzpunkt 83,5, andererseits das Dinitroorthokresol (1. 2. 3. 5.) (*6*), Schmelzpunkt 85,8, nachgewiesen.

Gegenwärtig kommt das Produkt nur noch selten zur Verwendung.

Dinitronaphtol (Martiusgelb).

$$C_{10}H_5(NO_2)_2\overset{\alpha}{O}H. \quad (\overset{1}{O}H . \overset{2}{N}O_2 . \overset{4}{N}O_2.)$$

Das Dinitro-α-Naphtol wurde früher durch Kochen des α Diazonaphtalins (*7*) mit verdünnter Salpetersäure dargestellt. Gegenwärtig gewinnt man es ausschliesslich durch Behandeln der α Naphtoldisulfosäure (*8*) (1 : 2 : 4) mit Salpetersäure.

Das reine Dinitronaphtol bildet in Wasser fast unlösliche, in Alkohol, Aether und Benzol schwerlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 138^{0}. Seine Salze sind in Wasser verhältnissmässig leicht löslich.

In den Handel kommt meistens das Natron-, seltener das Kalksalz. Im sauren Bade erzeugt es auf Wolle und Seide ein schönes Goldgelb.

Das Dinitronaphtol besitzt nicht den vielen Nitrokörpern eigenen bitteren Geschmack und wird aus diesem Grunde ebenso wie das folgende häufig zum Färben von Nahrungsmitteln (Nudeln und Maccaroni) benutzt.

---

4) Schunck, Ann. 39 p. 6; 65 p. 234 — *5*) Martius u. Wichelhaus, Ber. II p. 207 — *6*) Piccard, Ber. VIII p. 685 — 7) Martius, Zeitschr. für Chem. 1868 p. 80 — *8*) Darmstädter u. Wichelhaus, Annal. 152 p. 299.

Dinitronaphtolsulfosäure (Naphtolgelb S).

$$C_{10}H_4(NO_2)_2\overset{\alpha}{O}H\,HSO_3.\quad (\overset{1}{O}H.\overset{2}{N}O_2.\overset{4}{N}O_2.\overset{7}{S}O_3H.)$$

Während beim Behandeln der Mono- oder Disulfosäure des *α*Naphtols mit Salpetersäure die Sulfogruppen vollständig durch Nitrogruppen ersetzt werden, ist dieses bei der Nitrirung der *α*Naphtoltrisulfosäure (Stellung der Sulfogruppen 2 : 4 : 7) nur theilweise der Fall. Hier werden ebenfalls zwei Sulforeste verdrängt, während der dritte (Stelle 7) bestehen bleibt (*9*). Das gebildete Produkt ist die Monosulfosäure des Dinitronaphtols. Diese Sulfosäure (*10*) bildet im reinen Zustande lange gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

In den Handel kommt das Kaliumsalz, welches sich durch Schwerlöslichkeit auszeichnet.

Auf Wolle und Seide erzeugt es im sauren Bade dieselbe Nüance wie das Martiusgelb, es unterscheidet sich von diesem jedoch dadurch, dass Säuren in der Lösung seiner Salze keinen Niederschlag bewirken, während das Dinitronaphtol dadurch sofort gefällt wird.

Die damit erhaltenen Färbungen zeichnen sich vor den mit Letzterem erhaltenen durch grössere Beständigkeit aus.

Eine andere Dinitronaphtolmonosulfosäure wird durch Nitriren der Schöllkopf'schen Naphtoldisulfosäure dargestellt, und enthält vermuthlich die Sulfogruppe in Stellung 8.

Ein Tetranitronaphtol (*11*) hat versuchsweise unter dem Namen „Sonnengold“ Verwendung gefunden.

Tetranitrodiphenol.

$$\begin{matrix}(NO_2)_2\\OH\end{matrix}\!\!>C_6H_2-C_6H_2\!\!<\!\!\begin{matrix}(NO_2)_2\\OH\end{matrix}.$$

Dieser Körper entsteht, wenn das aus Benzidin mit salpetriger Säure dargestellte Tetrazodiphenyl mit Salpetersäure gekocht wird. In Form seines Ammoniaksalzes kam derselbe unter der Bezeichnung „Palatine-Orange“ in den Handel und soll namentlich in der Papierfärberei Verwendung gefunden haben.

---

9) D. Patent 10 785 v. 28. Dec. 1879; Friedl. p. 327 — *10*) Lauterbach, Ber. XIV p. 2028 — *11*) Merz u. Weith, Ber. XV p. 2714.

Hexanitrodiphenylamin (Aurantia) (*12*).

$(NO_2)_3\,C_6\,H_2\,NH\,C_6\,H_2\,(NO_2)_3$.

Das Hexanitrodiphenylamin entsteht durch energische Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenylamin. Es bildet gelbe, bei 238° schmelzende Prismen, und zeigt das Verhalten einer Säure, welche mit Alkalien beständige krystallisirbare Salze bildet.

Auf Wolle und Seide erzeugt es ein leidliches Orange, findet jedoch seit Entdeckung der Azofarben kaum noch Verwendung.

Unter dem Namen „Salicylgelb" fand eine Nitrobromsalicylsäure versuchsweise Verwendung (*13*).

Isopurpursäure (*14*).

$C_8\,H_5\,N_5\,O_6$.

Die Isopurpursäure oder Dicyanpikraminsäure entsteht in Form ihres Kaliumsalzes bei der Behandlung von Pikrinsäure mit Cyankaliumlösung.

Das Ammoniaksalz, welches aus diesem durch doppelte Umsetzung mit Salmiak erhalten wird, ist eine Zeit lang als Farbmaterial unter dem Namen „Grénat soluble" in den Handel gekommen, findet jedoch gegenwärtig keine Verwendung mehr.

Die Isopurpursäure erzeugt auf Seide und Wolle rothbraune Töne.

Auch die durch partielle Reduktion aus der Pikrinsäure dargestellte Pikraminsäure: $C_6\,H_2\,(NO_2)_2\,NH_2\,OH$ hat als Farbstoff Verwendung gefunden.

Tetranitrophenolphtaleïn (siehe: bei Phenolphtaleïn, Triphenylmethanfarbstoffe) gehört streng genommen ebenfalls unter die Nitrofarbstoffe, ist aber, gleich den nitrirten Eosinen, bei den Phtaleïnen behandelt.

---

12) Gnehm, Ber. IX p. 1245 — *13*) Schering, D. Patent 15117 und 15889 — *14*) Hlasiwetz, Annal. 110 p. 289; Baeyer, Jahresb. 1859 p. 458.

II. Azofarbstoffe.

Die Azofarbstoffe bilden eine scharf gesonderte Gruppe von Körpern, welche als Chromophor sämmtlich die Azogruppe $-N=N-$ enthalten.

Diese zweiwerthige Gruppe ist zum Unterschied von der ähnlich constituirten Diazogruppe stets mit zwei Benzolkernen (oder andern aromatischen Kohlenwasserstoffen) verbunden und bewirkt so den Zusammenhang derselben.

Durch Eintreten der Azogruppe in Kohlenwasserstoffe oder diesen sich analog verhaltende Körper (z. B. Anisol, Phenetol) entstehen zunächst gefärbte Körper ohne eigentlichen Farbstoffcharakter. Erst durch Eintritt von Gruppen, welche den Azokörpern saure oder basische Eigenschaften verleihen, wird die Verwandtschaft zur Faser vermittelt.

Azobenzol ist kein Farbstoff, obwohl stark gefärbt. Die Azobenzolsulfosäure dagegen besitzt, wenn auch nur schwache, färbende Eigenschaften. Andererseits wird aber durch Einführung auxochromer Gruppen, wie der Hydroxyl- und Amidogruppe, die Färbekraft bedeutend erhöht und die Nüance modificirt.

Bemerkenswerth ist die Tautomerie der Azofarbstoffe mit den Hydrazonen der Chinone und Chinonimide. Dieselbe findet in den nachstehend zusammengestellten Formeln ihren Ausdruck.

$C_6H_5-N=N-C_6H_4OH.$ Oxyazobenzol	$C_6H_5-\overset{H}{N}-N=C_6H_4=O$ Benzochinon = Phenylhydrazon
$C_6H_5-N=N-C_6H_4NH_2$ Amidoazobenzol	$C_6H_5-\overset{H}{N}-N=C_6H_4=NH$ Phenylhydrazon des Chinonimids.

In der That sind überall da, wo Phenylhydrazone aus Phenylhydrazin und Chinonen entstehen, diese identisch mit dem aus

dem entsprechenden Phenol mit Diazobenzol gebildeten Azofarbstoff.

So z. B. bildet sich ein Hydrazon mit α Naphtochinon und Phenylhydrazin, welchem seiner Entstehung gemäss die Constitutionsformel:

$$C_6H_5-\overset{H}{N}-N=C_{10}H_6=O$$

zukommen sollte. Derselbe Körper entsteht aber durch Kuppelung von Diazobenzol mit α Naphtol und sollte, dieser Bildungsweise gemäss, nach folgender Formel constituirt sein:

$$C_6H_5-N=N-C_{10}H_6OH.$$

Während die Oxyazokörper, welche Hydroxyl zur Azogruppe in der Parastellung enthalten, das Verhalten wahrer Phenole zeigen, besitzen die entsprechenden Orthokörper Eigenschaften, welche sich besser durch die Hydrazonformel erklären lassen. So sind z. B. die Azofarbstoffe des β Naphtols, in welcher Orthostellung stattfindet, in Alkalien unlöslich, zeigen also keinen Phenolcharakter.

Von den entsprechenden Amidoazokörpern verhalten sich nur die Parakörper wie wahre Amine: Sie lassen sich leicht und glatt diazotiren, während dieses bei den orthoständigen β Naphtylaminfarbstoffen nicht der Fall ist.

Aus diesem Grunde werden von einigen Chemikern die Orthoazofarbstoffe als Hydrazone, die Parafarbstoffe als wahre Azokörper betrachtet.

Obwohl diese Auffassung manches für sich hat, lässt sie sich doch nicht streng durchführen. So reagiren häufig Orthokörper wie wahre Oxyazokörper, während sich beispielsweise aus dem paraständigen α Naphtol ein Körper bildet, der mit dem entsprechenden Hydrazon identisch ist (s. oben).

Beispielsweise bildet der aus Diazobenzol und Paraphenolsulfosäure erhaltene Azofarbstoff, welcher in die Reihe der Orthokörper gehört, einen Sauerstoffäther, verhält sich aber ganz wie ein wahres Hydroxylderivat (*1*). Ein analoges Verhalten zeigt das Benzol-Azoparakreosol (*2*). Andererseits lassen sich aus Or-

1) Cassella & Co., D.R.P. 26. 11 1887. Weinberg, Ber. XX p. 3171 — *2*) I. R. Geigy, D.R.P. 42006.

thoazokörpern auch Acetyl- und Benzylderivate darstellen, welche das Säureradikal aus Stickstoff enthalten (*3*).

Es liegt hier also wieder ein vollständiger Fall von Tautomerie vor.

Wir werden uns im nachstehenden Text ohne Unterschied der Oxy- und Amidoazoformel bedienen, ohne uns deshalb für alle Fälle principiell für dieselbe zu entscheiden.

Den einfachsten Azokörpern kommt, wie den einfachst construirten Farbstoffen überhaupt, die gelbe Farbe zu. Einerseits durch Vermehrung der auxochromen Gruppen, andererseits durch Anhäufung von Kohlenstoff im Molekül, nimmt die Nüance an Tiefe zu. In vielen Fällen geht dieselbe dabei durch Roth in Violett, in anderen Fällen in Braun über. Blaue Azofarbstoffe sind bis jetzt nur durch Anhäufung mehrerer Azogruppen im Molekül (Dis- oder Tetrazofarbstoffe) erhalten worden.

Bei Farbstoffen, welche ausser der Benzolgruppe keinen höheren Kohlenwasserstoff enthalten, ist meist nur die gelbe, orangegelbe oder braune Farbe vertreten. Erst durch Einführung des Naphtalinrestes entstehen rothe, durch mehrmalige Einführung desselben violette und blaue und schwarze Farbstoffe.

Die Einführung an sich ganz indifferenter Gruppen (wie z. B. des Methoxyls: $O\,CH_3$) kann ebenfalls eine auffallende Veränderung der Färbung veranlassen. Grüne Azofarbstoffe enthalten, soweit bekannt, stets eine Nitrogruppe und verdanken wohl den chromophoren Eigenschaften derselben ihre Nüancirung. Bei einigen Azoderivaten der Triphenylmethan- und Safraninreihe wird die Färbung durch das Chromophor dieser Gruppen beeinflusst und kann alsdann ebenfalls eine grüne sein.

Ebenso spielt die relative Stellung der chromophoren Gruppen eine bedeutende Rolle. Der Körper:

$$\begin{matrix}(HSO_3)_2 \\ \beta \\ HO\end{matrix} \!>\! C_{10}H_4 - N_2 - C_6H_4 - N_2 - C_{10}H_4 \!<\! \begin{matrix}(SO_3H)_2 \\ \beta \\ OH\end{matrix}$$

ist z. B. blau gefärbt, wenn die beiden Azogruppen im bindenden Benzolrest die Parastellen, roth dagegen, wenn diese die Metastellen besetzen.

Die Regel, dass die Nüance mit der Vergrösserung des Moleküls an Tiefe zunimmt, ist keine ganz allgemein giltige. Der

3) Goldschmidt, Ber. XXV p. 2300 und p. 1324.

vorerwähnte Farbstoff wird z. B. röther, wenn das bindende Benzol durch einen höheren Kohlenwasserstoff ersetzt wird.

Fast sämmtliche Azofarbstoffe geben beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure charakteristische Farbenreaktionen. Sehr wahrscheinlich macht sich hier der basische Charakter der Azogruppe der concentrirten Säure gegenüber geltend. Charakteristisch ist, dass die meisten substituirten Azokörper sich mit derselben Farbe in Schwefelsäure lösen, welche dabei der ihnen zu Grunde liegende Azokohlenwasserstoff zeigt. Azobenzol wird von Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe aufgenommen, ebenso seine Oxy- und Amidoderivate, obwohl Letztere durch verdünnte Säuren roth gefärbt werden. *α* Azonaphtalin färbt sich durch concentrirte Schwefelsäure blau, ebenso seine Oxy- und Amidoderivate. In gemischten Azokörpern bewirkt eine vorhandene Sulfogruppe, je nach ihrer Stellung, interessante Veränderungen. Das Benzolazo-*β* Naphtol

$$C_6\,H_5 - N_2 - C_{10}\,H_6\,\overset{\beta}{OH}$$

löst sich z. B. mit rothvioletter Farbe in Schwefelsäure, und vermuthlich ist diese Färbung dem ihm zu Grunde liegenden Azokörper $C_6\,H_5 - N_2 - C_{10}\,H_7$ eigen. Dieselbe wird auch nicht verändert, wenn ein Sulforest in das Benzol eintritt. Steht der Sulforest dagegen im Naphtol, so löst sich der Körper mit gelber Farbe, also mit der Farbe des Azobenzols, in Schwefelsäure.

Diese Erscheinung lässt sich wohl nur so erklären, dass die Schwefelsäure ihren salzbildenden Einfluss zunächst auf ein Stickstoffatom der Azogruppe erstreckt, und dass hier in einem Falle das an Benzol, im anderen Falle das an Naphtalin gebundene Stickstoffatom in Angriff genommen wird.

Bei Gegenwart mehrerer Azogruppen im Molekül sind die Farbenveränderungen durch die Stellung der Sulfogruppe noch mannigfaltiger.

Die substituirten Azokörper entstehen ganz allein durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole und Amine. Bei Anwendung der Letzteren treten häufig Diazoamidoverbindungen als Zwischenprodukte auf.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Azogruppe zur Amido- oder Hydroxylgruppe fast immer in die Parastellung tritt, sobald eine solche frei ist. Ist dieselbe besetzt, so wird die Orthostelle

in Angriff genommen. Condensationen in der Metastellung sind bisher nicht beobachtet worden.

Während nur einige Azoverbindungen durch vorsichtige Hydrirung in die meist leicht oxydirbaren Hydrazokörper übergeführt werden können, lassen sie sich sämmtlich durch energische Reduktion spalten. Dabei findet stets eine völlige Lösung der Stickstoffbindung statt und die Stickstoffatome der Azogruppe werden durch Wasserstoffaufnahme in Amidogruppen übergeführt. Azobenzol zerfällt z. B. in zwei Moleküle Anilin, Amidoazobenzol in 1 Molekül Anilin und 1 Molekül Paraphenylendiamin.

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_4NH_2 + 4H = C_6H_5NH_2 + H_2N - C_6H_4 - NH_2.$$

Diese Spaltung dient in vielen Fällen zur Erkennung von Azokörpern und zur Feststellung ihrer Constitution.

Die zur technischen Verwendung kommenden Azofarbstoffe sind bei Weitem zum grössten Theil Sulfosäuren, während die Zahl der basischen Azofarbstoffe eine beschränkte ist.

Die schwach basischen Amidoazokörper fixiren sich nur schwierig auf der Faser, sie werden jedoch zu brauchbaren basischen Farbstoffen, wenn eine zweite Amidogruppe und zwar in denselben Kern in Orthostellung zur Azogruppe tritt. Das Chrysoïdin:

$$C_6H_5 - N_2 - C_6H_3(NH_2)_2$$

entspricht diesen Bedingungen.

Die zweite, benachbarte Amidogruppe befähigt den Körper, beständige Salze zu bilden. Diese (einsäurigen) Salze besitzen, ähnlich der Base, eine gelbe Färbung, und mit dieser fixirt sich das Chrysoïdin auf der Faser. Die zweisäurigen Salze sind roth gefärbt und werden durch Wasser zerlegt, verhalten sich also wie die des Amidoazobenzols. Hier tritt zweifellos die in Para befindliche Amidogruppe in Salzbildung. Das symmetrische Diamidoazobenzol, welches zwei Amidogruppen auf beide Kerne vertheilt in Para zur Azogruppe enthält, zeigt ein dem Amidoazobenzol durchaus analoges Verhalten. Es ist als Farbstoff unbrauchbar.

Gewisse Thatsachen lassen es überhaupt zweifelhaft erscheinen, ob die in Para befindlichen Amidogruppen bei der Salzbildung den Säurerest binden, möglicherweise sind es auch die Stickstoffatome der Azogruppe, welchen diese Rolle zukommt. Das Amidoazobenzol, eine an sich schwache Base, behält seine

basischen Eigenschaften bei, wenn es acetylirt wird, und bildet nach wie vor rothgefärbte Salze, während die viel stärker basischen einfachen Amine, wie z. B. das Anilin, in fast völlig indifferente Acetylverbindungen übergehen. Jedenfalls spricht diese Thatsache deutlich für einen nahen Zusammenhang zwischen Amido- und Azogruppe.

Ein interessantes Verhalten zeigen die Sulfosäuren der Amidoazoverbindungen. Dieselben scheinen im freien Zustande nicht zu existiren, wenigstens lässt ihre Färbung die Annahme zu, dass zwischen der Sulfogruppe und der basischen Gruppe stets eine Salzbildung stattfindet.

Während das freie Amidoazobenzol z. B. eine gelbe Farbe besitzt, zeigen die Sulfosäuren desselben die rothe Färbung der Amidoazobenzolsalze. Sättigt man dagegen die Sulfogruppe durch ein Alkali ab, so kommt dem entstehenden Salz die Färbung des freien Amidoazobenzols zu.

Diese Amidosulfosäuren verhalten sich wie Säurefarbstoffe, färben die Faser jedoch stets mit der Farbe ihrer Alkalisalze oder mit derjenigen der freien Amidoazobase an.

Letztere Thatsache lässt den Schluss zu, dass die Sulfogruppe hier die Vereinigung mit der Faser vermittelt, und dass der saure Charakter derselben durch Letztere abgesättigt wird.

Noch auffallender als beim Amidoazobenzol zeigt sich dieses Verhalten bei der Sulfosäure des Phenylamidoazobenzols (Tropäolin 00), bei welchem Körper ein Uebergang von Orange nach Violett zu constatiren ist.

Die bereits seit langer Zeit bekannten Azokörper haben als Farbstoffe erst in den letzten Jahrzehnten eine hohe Bedeutung erlangt, und namentlich sind es die scharlachrothen Nüancen, welche in letzter Zeit die Cochenille fast vom Markt verdrängt haben. Der erste im grösseren Maasse zur Verwendung gekommene Azofarbstoff war das schon im Jahre 1867 von Caro und Gries entdeckte Triamidoazobenzol (Phenylenbraun).

Nach Entdeckung des Phenylenbrauns war fast zehn Jahre lang kein erheblicher Fortschritt auf dem Gebiete der Azofarbstoffe zu verzeichnen. Erst mit dem 1876 von Witt entdeckten Chrysoïdin sehen wir die synthetische Darstellung der Azokörper praktisch verwirklicht.

Dem Chrysoïdin folgen nun schnell die fast gleichzeitig von

Witt und Roussin dargestellten, ungleich wichtigeren, sauren Azofarbstoffe, welche namentlich durch die von Roussin gemachte Einführung der Naphtole eine hohe Bedeutung erlangt haben.

In den letzten Jahrzehnten ist die Verwendung der Azofarbstoffe in verschiedene ganz neue Stadien getreten. So brachte die Mitte der achtziger Jahre die direkten Baumwollfarbstoffe, das Ende derselben die ersten beizenziehenden Azofarben, welche in der Echtwollfärberei und dem Kattundruck zum Ersatz für die natürlichen Farbstoffe berufen sind.

Nicht minder wichtig hat sich die direkte Erzeugung von Azofarben auf der Faser gezeigt, welche in der Baumwollfärberei in den letzten Jahren grosse Umwälzungen zu Stande gebracht hat.

Die technische Darstellung der Azofarbstoffe ist im Allgemeinen sehr einfach. Wo es sich darum handelt, Diazokörper mit Phenolen zu combiniren, stellt man erstere zunächst dar, indem man das betreffende Amin oder dessen Sulfosäure in Wasser löst oder möglichst fein suspendirt, und dieser Flüssigkeit die nöthige Menge Salzsäure und Natriumnitrit hinzufügt. Ein vorwaltender Ueberschuss von letzterem Reagens kann meistens durch die Tüpfelprobe auf Jodkaliumstärkepapier, bezw. die Bläuung des Letzteren, festgestellt werden.

Nach vollzogener Diazotirung lässt man die Flüssigkeit in die alkalische Lösung des entsprechenden Phenols oder dessen Sulfosäuren, einlaufen und sorgt dafür, dass dieselbe stets alkalisch bleibt.

Nach einiger Zeit wird der Farbstoff ausgesalzen und gewöhnlich durch Filterpressen abfiltrirt. Complicirter ist meistens die Combination der Diazokörper mit Aminen. Einige derselben, wie z. B. das Metaphenylendiamin, vereinigen sich direkt in neutraler wässeriger Lösung mit ersteren, andere, wie das Diphenylamin, müssen in Weingeist gelöst und allmählich der möglichst concentrirt gehaltenen Lösung des Diazokörpers hinzugefügt werden. Für die Darstellung des Amidoazobenzols, sowie überhaupt aller Verbindungen, deren Bildung die eines Diazoamidokörpers vorangeht, muss ein grosser Ueberschuss des Amins angewandt werden, welcher die entstehende Diazoamidoverbindung in Lösung hält.

Die Nomenklatur der Azofarbstoffe bereitet wohl mehr Schwierigkeiten, als dieses bei irgend einem anderen Kapitel der Farb-

stoffchemie der Fall ist. Mehr wie irgendwo müssen hier die Formeln aushelfen, will man nicht zu unendlichen Wortcomplexen seine Zuflucht nehmen.

Wenn wir schon in der ersten Auflage dieses Buches auf eine erschöpfende Behandlung dieses Kapitels verzichten mussten, so müssen wir uns jetzt noch mehr auf die wichtigsten Farbstoffe beschränken. Die Zahl der zur technischen Anwendung kommenden Körper hat sich in der mittlerweile verstrichenen Zeit zum mindesten verdoppelt und täglich werden neue Repräsentanten der Klasse zu Patent angemeldet.

I. Amidoazoverbindungen.

Amidoazobenzol (*4*, *5*).

$$C_6H_5-N=\overset{1}{N}-C_6H_4\overset{4}{N}H_2.$$

Das Amidoazobenzol entsteht durch Umlagerung des Diazoamidobenzols, wenn dieses, am besten in Anilin gelöst, mit salzsaurem Anilin in Berührung kommt. Es ist demnach überall das schliessliche Reaktionsprodukt, wo ein Salz des Diazobenzols bei mässiger Temperatur mit einem Anilinüberschuss in Berührung kommt.

Auf diesem Princip beruht seine Darstellung im Grossen:

Man versetzt Anilin mit soviel Salzsäure und Natriumnitrit, dass nur etwa ein Drittel desselben in Diazoamidobenzol übergeführt wird, und dieses im überschüssigen Anilin gelöst bleibt. Die Salzsäuremenge muss ferner so bemessen sein, dass nach Zersetzung des Nitrits noch etwas salzsaures Anilin in der Mischung vorhanden ist. Die Umlagerung des Diazoamidobenzols wird durch gelindes Erwärmen befördert. Sobald diese vollzogen ist, sättigt man das überschüssige Anilin mit verdünnter Salzsäure ab und und trennt es durch Filtration von dem schwerlöslichen salzsauren Amidoazobenzol.

Das freie Amidoazobenzol bildet gelbe, bei 127,5° schmelzende Nadeln, welche sich theilweise unzersetzt sublimiren lassen.

---

4) Griess u. Martius, Zeitschr. f. Chem. 1866. p. 132 — *5*) Kekulé, Zeitschr. f. Chem. 1866 p. 688.

Mit Säuren bildet es rothgefärbte, sehr unbeständige Salze, welche schön krystallisiren und einen bläulichen Flächenschimmer zeigen. Durch Wasser werden dieselben zersetzt, in verdünnten Säuren lösen sie sich schwierig mit rother Farbe.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Amidoazobenzol mit gelbbrauner Farbe.

Durch Reduktionsmittel wird es mit Leichtigkeit in Anilin und Paraphenylendiamin gespalten. Bei vorsichtiger Behandlung mit Zinkstaub in alkalischer Lösung geht es in das farblose, an der Luft schnell wieder oxydirbare Amidohydrazobenzol über.

Obwohl das Amidoazobenzol selbst als Farbstoff unbrauchbar ist, bildet es ein wichtiges Ausgangsmaterial für die technische Darstellung verschiedener Farbstoffe.

Amidoazobenzolmonosulfosäure (*6*, *7*).

$$\overset{1}{HSO_3}\,C_6H_4 - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_4\,\overset{4}{NH_2}.$$

Diese Säure entsteht neben der Disulfosäure bei der Behandlung des Amidoazobenzols mit rauchender Schwefelsäure, sie bildet sich ferner in kleiner Menge bei der Einwirkung von p Diazobenzolsulfosäure auf salzsaures Anilin. Auch durch vorsichtige Reduktion der Nitroazobenzolsulfosäure kann sie erhalten werden.

Man erhält sie durch Zersetzung ihrer Salze mit Salzsäure in Form eines gallertartigen, fleischrothen Niederschlages welcher sich nach einiger Zeit in feine Nadeln verwandelt. Ihre Salze sind in kaltem Wasser durchweg schwierig, in heissem leicht löslich. Das Natronsalz bildet goldgelbe Blättchen.

Amidoazobenzoldisulfosäure (*6*, *7*).

$$\overset{1}{HSO_3}\,.\,C_6H_4 - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_3\,\overset{4}{NH_2}\,SO_3H.$$

Bildet sich bei energischerer Behandlung des Amidoazobenzols mit rauchender Schwefelsäure. Violettschimmernde, dem Chromchlorid ähnliche Nadeln, welche beim Trocknen verwittern. Die Säure ist in Wasser leicht löslich, wird daraus jedoch durch Mineralsäuren abgeschieden. Ihre Salze sind gelb gefärbt, äusserst leicht löslich und schwer krystallisirbar.

---

6) Grässler, D. Pat. 4186; Friedl. p. 439 — 7) Griess, Ber. XV p. 2183.

Sie enthält die Sulfogruppen in verschiedenen Benzolkernen und wird durch Reduktionsmittel in Sulfanilsäure und p Phenylendiaminsulfosäure gespalten.

Beide Sulfosäuren des Amidoazobenzols, namentlich die Disulfosäure, finden als gelbe Farbstoffe Verwendung. Das Natronsalz der Letzteren kommt unter dem Namen Säuregelb oder Echtgelb in den Handel. Sie dienen ferner zur Herstellung von Disazofarbstoffen, z. B. des Biebricher Scharlachs und des Croceïns.

Acetylamidoazobenzol (*8*), $C_6H_5 - N_2 - C_6H_4NHC_2H_3O$, bildet bei 141° schmelzende gelbe Blättchen. Löst sich unverändert mit rother Farbe in Salzsäure und wird erst beim Kochen verseift.

Dimethylamidoazobenzol (*9*).

$$C_6H_5 - N = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{N}(CH_3)_2.$$

Dimethylamidoazobenzolsulfosäure (*10*). *Helianthin.*

$$H\overset{1}{S}O_3 - C_6H_4 - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_4 - \overset{4}{N}(CH_3)_2.$$

Das Dimethylamidoazobenzol entsteht durch Einwirkung von Dimethylanilin auf salzsaures Diazobenzol, während bei Anwendung der Diazobenzolsulfosäure statt des Letzteren die obige Monosulfosäure erhalten wird.

Die Base bildet goldgelbe, bei 115° schmelzende Blättchen, das Chlorhydrat, $C_{14}H_{15}N_3HCl$, violette, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Der Basencharakter des Amidoazobenzols scheint durch Einführung von Alkylresten in die Amidogruppe verstärkt zu werden, denn die Salze des Dimethylamidoazobenzols sind weit beständiger als die des Amidoazobenzols. Eine verdünnte Lösung der Base wird schon durch geringe Säuremengen roth gefärbt. Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung des Körpers als Indikator bei der alkalimetrischen Titration. Essigsäure sowie Amidosulfosäuren sind ohne Wirkung auf den Körper.

Die Monosulfosäure bildet violettschimmernde, schwer lösliche Nadeln. Ihre Salze sind goldgelb, meist gut krystallisirbar. Chlorcalcium fällt aus der wässerigen Lösung der Alkalisalze das unlösliche Kalksalz in Form eines schillernden Niederschlags.

---

8) Schultz, Ber. XVII p. 463 — *9*) Griess, Ber. X p. 528 — *10*) Witt, Chemikerzeit. 1880 No. 26.

Das Natronsalz der Sulfosäure hat als Farbstoff unter den Bezeichnungen Tropäolin D, Orange III und Helianthin Verwendung gefunden. Auf Wolle und Seide erzeugt der Farbstoff ein hübsches Orange, doch steht die grosse Säureempfindlichkeit desselben seiner Brauchbarkeit entgegen.

Phenylamidoazobenzol (*11*).

$$C_6H_5 - N = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{N}HC_6H_5.$$

Entsteht durch Einwirkung von Diphenylamin auf Diazobenzolchlorid. Es krystallisirt in goldgelben, in Alkohol, Aether, Benzol, und Ligroïn löslichen, in Wasser unlöslichen Prismen oder Blättchen vom Schmelzpunkt 82°. Säuren färben die alkoholische Lösung violett und fällen die Salze in Form grauer Krystalle. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser durch Blau in Violett übergeht.

Durch Behandeln mit Amylnitrit geht es in ein bei 119,5° schmelzendes Nitrosamin über.

Durch Reduktionsmittel wird es in Anilin und p Amidodiphenylamin gespalten.

Phenylamidoazobenzolsulfosäure (*11*).

$$H\overset{1}{S}O_3 - C_6H_4 - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{N}HC_6H_5.$$

Tropäolin 00. Orange IV.

Entsteht durch Einwirkung von p Diazobenzolsulfosäure auf eine saure alkoholische Diphenylaminlösung. Die Säure bildet graphitartige, in Wasser schwierig, mit rothvioletter Farbe lösliche Nadeln. Ihre Salze sind gut krystallisirt, goldgelb und mit Ausnahme der ganz unlöslichen Calcium- und Baryumsalze in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit violetter Farbe. Das Natriumsalz findet unter obigen Bezeichnungen als Farbstoff starke Verwendung. Es erzeugt auf Wolle und Seide ein schönes Orange.

Die aus der Metaamidobenzolsulfosäure dargestellte isomere Verbindung findet unter dem Namen Metanilgelb Verwendung und zeichnet sich durch eine gelblichere Nüance aus.

---

11) Witt, Ber. XII p. 259.

Auch aus verschiedenen Diazotoluolsulfosäuren sind mit Diphenylamin gelbe Farbstoffe dargestellt worden.

Fast alle Phenylamidoazoverbindungen lassen sich durch vorsichtige Behandlung ihrer Nitrosamine mit Salpetersäure in Nitrokörper überführen, welche die Nitrogruppe im Diphenylaminrest enthalten. Verschiedene so erhaltene Körper finden als Farbstoffe unter der Bezeichnung Azoflavin, Citronin, Jaune indien, Verwendung. Sie zeichnen sich vor den nicht nitrirten Farbstoffen durch eine gelbere Nüance aus.

Auch höhere Sulfosäuren des Phenylamidoazobenzols sind versuchsweise als Farbstoffe angewandt worden.

Amidoazotoluolbenzol (*12*)

$$C_6H_4\overset{1}{CH_3}-\overset{4}{N}=\overset{1}{N}-C_6H_4\overset{4}{NH_2}.$$

Aus p Diazotoluol und Anilin. Lange gelbbraune Nadeln. Schmelzpunkt 147°.

Amidoazotoluole (*12*)

$$C_6H_4\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{N}=\overset{1}{N}-C_6H_3\overset{3}{CH_3}\overset{4}{NH_2}.$$

Aus Orthotoluidin in ähnlicher Weise wie Amidoazotoluol erhalten. Schmelzpunkt 100°.

Neben diesem reinen Orthoamidoazotoluol existirt noch eine gemischte Para-ortho-Verbindung, welche durch Umlagerung von p Diazoamidotoluol im o Toluidin dargestellt werden kann. Metatoluidin bildet sowohl reine als gemischte (mit o und p) Amidoazotoluole (*13*).

Bei allen diesen Körpern steht die Amidogruppe zur Azogruppe in Parastellung und die Basen bilden mit concentrirten Säuren rothe Salze.

Durch Umlagerung von p Diazoamidobenzol entsteht ein p Amidoazobenzol, welches mit Salzsäure ein grünes Salz bildet und Amidogruppe zur Azogruppe in Orthostellung enthält:

$$C_6H_4\overset{1}{CH_3}-\overset{4}{N}=\overset{1}{N}-C_6H_3\overset{4}{CH_3}\overset{2}{NH_2}\ (13).$$

Schmelzpunkt 118,5°.

---

12) Nietzki, Ber. X p. 662; X p. 1155 — *13*) Nölting u. Witt, Ber. XII p. 77.

Sämmtliche Amidoazotoluole werden durch rauchende Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt, von denen einige als gelbe Farbstoffe Verwendung finden.

Amidoazoxylole.

Es sind sieben isomere Amidoazoxylole bekannt, in Betreff derer wir auf die Literatur verweisen (*14*, *15*). Im Allgemeinen zeigen dieselben dem Amidoazobenzol und den Amidoazotoluolen verwandte Eigenschaften.

Diamidoazobenzole

A. Chrysoidin (*16*, *17*) Phenylazo-m Phenylendiamin.

$$C_6H_5 - N = \overset{4}{N} - C_6H_3 \begin{matrix} \overset{1}{NH_2} \\ {}_3 \\ NH_2 \end{matrix} .$$

Das Chrysoidin entsteht beim Vermengen äquivalenter Lösungen von salzsaurem Diazobenzol und m Phenylendiamin. Die Base krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, bei 117,5° schmelzenden Nadeln, ist schwierig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich (*17*).

Es bildet mit Säuren Salze (*17*), von denen die einsäurigen beständig und in Lösung gelb, die zweisäurigen roth und durch Wasser zersetzlich sind.

$C_{12}H_{12}N_4HCl$ bildet, je nach schnellerer oder langsamerer Ausscheidung, lange, rothe, verfilzte Nadeln oder anthracitschwarze, treppenförmige Oktaëder mit grünem Flächenschimmer. Durch einen Salzsäureüberschuss entsteht das mit rother Farbe lösliche, durch Wasser zersetzliche Salz $C_{12}H_{12}N_4(HCl)_2$.

Durch Reduktion wird das Chrysoidin in Anilin und Triamidobenzol gespalten (*17*).

$C_{12}H_{10}N_4(C_2H_3O)_2$ entsteht beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid. Gelbe Prismen. Schmelzpunkt 250° (*17*).

Beim Erwärmen mit Jodmethyl entsteht ein Dimethylderivat.

---

14) Nietzki, Ber. XIII p. 472 — *15*) Nölting und Forel, Ber. XVIII p. 2681 — *16*) Hofmann, Ber. X p. 213 — *17*) Witt, Ber. X p. 656.

Tetramethylchrysoidin wurde aus Tetramethylphenylendiamin und Diazobenzolchlorid dargestellt (*17*).

Aus Chrysoidin entsteht mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure, welche sich ebenfalls aus p Diazobenzolsulfosäure und m Phenylendiamin darstellen lässt.

Das von Witt entdeckte Chrysoidin ist einer der wenigen, technisch verwendeten, basischen Azofarbstoffe. Es färbt, wie alle basischen Farbstbffe, die mit Tannin gebeizte Baumwolle und findet in der Baumwollfärberei namentlich als Nüancirungsmittel Verwendung. Seine Nüance ist ein etwas orangestichiges Goldgelb.

Als erster auf dem Wege der glatten Synthese dargestellter Azofarbstoff ist es von historischem Interesse.

B. Symmetrische Diamidoazobenzole (*18*, *19*).

Paraazoanilin

$$\overset{1}{NH_2}C_6H_4 - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{NH_2}.$$

Entsteht durch Verseifen seiner unten beschriebenen Acetylderivate mit Salzsäure (*19*, *18*).

Lange, flache, bei 140° schmelzende gelbe Nadeln. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwieriger in Benzol.

Die einsäurigen Salze sind mit grüner, die zweisäurigen mit rother Farbe in Alkohol löslich.

Acetylderivat (*19*) $C_{12}H_{11}N_4C_2H_3O$. Bildet sich bei Behandlung von Diazoacetanilid mit Anilin und wenig Salzsäure. Schmelzpunkt 212°. Bildet mit rother Farbe lösliche Salze.

Diacetylderivat $C_{12}H_{10}N_4(C_2H_3O)_2$ (p Azo-Acetanilid). Entsteht durch Reduktion von Nitracetanilid mit Zinkstaub und alkoholischem Ammoniak (*18*). Gelbe, bei 282° schmelzeude Nadeln.

Tetramethylderivat (*20*) $(CH_3)_2\overset{1}{N}C_6H_4\overset{4}{N} = \overset{1}{N}C_6H_4\overset{4}{N}(CH_3)_2$ (Azylin). Entsteht durch Einwirkung von Stickoxyd auf Dimethylanilin, sowie durch Einwirkung von p Diazodimethylanilin auf Dimethylanilin (*21*).

Die als Hydrazoverbindungen angesehenen Körper: das Diphenin von Gerhardt und Laurent (*22*), sowie das Hydrazoanilin

18) Mixter, Amer. chem. Journ. 5 p. 282 — *19*) Nietzki, Ber. XVII p. 345 — *20*) Lippmann u. Tleissner, Ber. XV p. 2136; XVI p. 1415 — *21*) Nölting, Ber. XVIII p. 1143 — *22*) Laurent, Annal. 75 p. 74.

von Haarhaus (*23*) dürften ebenfalls als Diamidoazoverbindungen aufzufassen sein, da sie einen entschiedenen Farbstoffcharakter zeigen, welcher den Hydrazoverbindungen abgeht.

Triamidoazobenzol

$$\overset{1}{H_2N} - C_6H_4 - \overset{3}{N} = \overset{4}{N} - C_6H_3 \begin{array}{l} \overset{1}{NH_2} \\ \overset{3}{NH_2} \end{array} \quad (24)$$

(Phenylenbraun, Vesuvin, Bismarckbraun).

Das Triamidoazobenzol bildet braungelbe, in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht lösliche warzige Krystalle. Schmelzpunkt 137°. Säuren färben die braungelbe Lösung rothbraun und bilden zweisäurige Salze.

Das Triamidoazobenzol bildet sich neben anderen Azokörpern bei Behandlung von Metaphenylendiamin mit salpetriger Säure. Sein Chlorhydrat bildet einen Bestandtheil des unter obigen Bezeichnungen in den Handel kommenden Farbstoffes. Es ist ausser dem Chrysoidin der einzige zur Verwendung kommende basische Amidoazokörper und in seinem Verhalten zur Faser diesem ähnlich. Es findet in der Baumwollfärberei sowie in der Lederfärberei Verwendung.

Das käufliche Bismarckbraun dürfte der Hauptmenge nach aus dem Disazokörper von der Formel:

$$C_6H_4 \begin{array}{l} N = N - C_6H_3(NH_2)_2 \\ N = N - C_6H_3(NH_2)_2 \end{array}$$

bestehen.

Diamidoazotoluole siehe (*26*, *27*).

Benzol-Azonaphtylamin (*28*, *29*).

$$C_6H_5 - N = \overset{4}{N} - C_{10}H_6\overset{1}{NH_2}.$$

Durch Einwirkung von Diazobenzol auf α Naphtylamin.

Sulfosäuren: a) durch Einwirkung von pDiazobenzolsulfosäure auf α Naphtylamin, und b) auf β Naphtylamin (*22*, *23*).

---

23) Haarhaus, Annal. 135 p. 164 — *24*) Caro u. Griess, Zeitschr. f. Chem. 1867 p. 278 — *25*) Roussin u. Poirrier, D. R. P. 6715 — *26*) Buckney, Ber. XI p. 1453 — *27*) A. W. Hofmann, Ber. X p. 28 — *28*) Griess, Annal. 137 p. 60 — *29*) Weselsky u. Benedikt, Ber. XII p. 228.

Aus p Diazotoluol und *α* Naphtylamin ist die entsprechende Toluolverbindung dargestellt (*27*).

Ein Farbstoff, welcher sich durch Einwirkung von p Nitrodiazobenzol (aus Paranitranilin) auf Naphtionsäure (*α* Naphtylamin *α* Sulfosäure) bildet, findet unter dem Namen Orseilleersatz oder Orseillin Verwendung (*25*). Derselbe färbt Wolle im sauren Bade bräunlich roth.

Amidoazonaphtalin (*30*).

$$C_{10}H_7 - N = \overset{4}{N} - C_{10}H_6\overset{1}{N}H_2.$$

Entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf überschüssiges *α* Naphtylamin und wird am leichtesten durch Vermischen einer Lösung von 2 Mol. salzsaurem Naphtylamin mit 1 Mol. Natriumnitrit erhalten. Die Base bildet rothbraune, bei 175° schmelzende Nadeln, welche einen grünen Metallreflex zeigen, sich schwierig in Alkohol, leichter in Xylol lösen.

Die Salze sind in Alkohol mit violetter Farbe löslich und werden durch Wasser zersetzt. Die Amidogruppe steht zur Azogruppe in der *α* Parastellung.

Sulfosäuren des Körpers entstehen einerseits durch Behandlung desselben mit rauchender Schwefelsäure, andererseits durch Combination der Diazonaphtalinsulfosäure mit *α* Naphtylamin.

Eine durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Naphtionsäure entstehende Amidoazonaphtalindisulfosäure entspricht einem in seiner Constitution von Obigem verschiedenen Azokörper, da in dieser Säure die sonst von der Azogruppe in Anspruch genommene zweite *α* Stelle durch die Sulfogruppe besetzt ist, und erstere in die Ortho- (*β*) Stelle (2 : 1) tritt.

Das auf obige Weise aus *β* Naphtylamin erhaltene Amidoazonaphtalin (Schmelzpunkt 156°) ist ebenfalls eine Orthoverbindung (Stellung 1 : 2) und zeigt, wie alle Azokörper dieser Klasse, einen schwächeren Basencharakter.

Auch gemischte Amidoazonaphtaline sind dargestellt worden.

In Orthostellung amidirte Azonaphtaline lassen sich nicht in beständige Diazokörper überführen. Bei der Behandlung mit sal-

30) Perkin u. Church, Annal. 129 p. 108.

petriger Säure, welche überhaupt nur in sehr sauren Lösungen einwirkt, gehen sie unter Stickstoffentwickelung in Oxyazokörper über.

Paraamidoazonaphtaline bilden beständige Diazokörper, welche sich mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen condensiren (Azoschwarz s. w. unten).

Azofarbstoffe aus Diazoammoniumbasen.

Diazotirt man Amidoderivate des Trimethylphenylammoniumchlorids oder seiner Analogen, so entstehen durch Kuppelung dieser Diazoverbindung mit Phenolen und Aminen Farbstoffe, welche den starken Basencharakter der quartären Ammoniumverbindungen zeigen. Dieselben sind zum Theil werthvolle basische Farbstoffe.

Eine derartige Verbindung kommt unter dem Namen „Azophosphin“ in den Handel und erzeugt auf tannirter Baumwolle ähnliche Töne wie das Phosphin (Chrysanilin). Zur Herstellung dieses Farbstoffes dient ein m Amidotrimethylphenylammoniumchlorid, welches diazotirt und mit Resorcin gekuppelt wird. Man erhält die Ammoniumbase durch Methyliren von m Nitranilin und Reduktion des entstandenen Nitroammoniumchlorids.

Hierher gehört auch das Indoïn, der Azofarbstoff aus diazotirtem Safranin und β Naphtol, welcher als blauer basischer Farbstoff auf tannirter Baumwolle starke Verwendung findet. (Siehe Safranin w. u.)

Unter dem Namen „Janusfarbstoffe“ bringen die Höchster Farbwerke eine Reihe von Farbstoffen in den Handel, welche die Eigenschaft zeigen, sowohl Wolle als ungebeizte Baumwolle in neutralem Bade zu färben. Dieselben sind theilweise Disazofarbstoffe des m Amidotrimethylphenylammoniumchlorids, meistens ist dieses in Mittelstellung mit Metatoluidin und darauf mit einem Phenol gekuppelt. So kommt z. B. unter dem Namen Janusroth ein Produkt in den Handel, welches aus der Ammoniumbase mit m Toluidin und β Naphtol gebildet ist und welchem danach folgende Constitution zukommt:

$$\overset{Cl\diagdown}{(CH_3)_3 \equiv N} - C_6H_5 - N = N - \overset{\diagup \overset{1}{CH_3}}{C_6H_3} - \overset{3}{N} = N\, C_{10}H_6 \overset{\beta}{OH}$$

Einige andere Janusfarbstoffe (Janusblau, Janusgrün) enthalten einen Diazosafraninrest.

II. Oxyazoverbindungen.

Oxyazobenzol (*31*, *32*, *33*).

$$C_6H_5 - \overset{1}{N} = N - C_6H_4 \overset{4}{OH}$$

(Phenoldiazobenzol).

Durch Einwirkung von Diazobenzol auf Phenolnatrium (*32*), sowie bei Behandlung der Diazobenzolsalze mit kohlensaurem Baryt (*31*).

In Wasser wenig, in Alkohol sowie in Alkalilauge leicht lösliche, bei 151° schmelzende Nadeln (*31*).

Der Körper entsteht ferner durch Einwirkung von Nitrosophenol auf Anilin (*33*), sowie durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das isomere Azoxybenzol (*34*).

p Sulfosäure: $H\overset{1}{S}O_3 - C_6H_4 - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_4 \overset{4}{OH}$.

Entsteht durch Behandlung des vorigen mit rauchender Schwefelsäure, sowie durch Einwirkung von p Diazobenzolsulfosäure auf Phenolnatrium.

Der Körper hat unter der Bezeichnung Tropäolin Y als Farbstoff Verwendung gefunden.

Die damit erzielte Nüance ist jedoch wenig lebhaft, und stark ins Bräunliche ziehend.

Die isomere Metasulfosäure entsteht in gleicher Weise aus der m Diazobenzolsulfosäure und Phenolnatrium (*35*).

Dioxyazobenzol (*36*).

I. Unsymmetrisches: $C_6H_5 - N = N - C_6H_3 \begin{matrix} \overset{1}{OH} \\ 3 \\ OH \end{matrix}$.

Bildet sich durch Einwirkung von Diazobenzol auf Resorcin.

Rothe, in Alkalilauge, Alkohol und Aether lösliche Nadeln. Schmelzpunkt 161°.

---

31) Gries, Annal. 154 p. 211 — *32*) Kekulé u. Hidegh, Ber. III p. 234 — *33*) Kimmich, Ber. VIII p. 1026 — *34*) Wallach u. Kiepenheuer, Ber. XIV p. 2617 — *35*) Gries, Ber. XI p. 2192 — *36*) Baeyer u. Jäger, Ber. VIII p. 148.

p Sulfosäure:

$$H\overset{1}{S}O_3 - C_6H_4 - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_3 \begin{cases} \overset{2}{OH} \\ \underset{4}{OH} \end{cases}.$$

(Tropäolin 0.)

Entsteht durch Behandeln des vorigen mit Schwefelsäure (*37*), sowie durch Einwirkung von p Diazobenzolsulfosäure auf Resorcin.

Die Säure bildet im auffallenden Lichte fast schwarze, grünschillernde, im durchfallenden rothe Nadeln. Starke Säure, welche aus Kochsalzlösung Salzsäure frei macht und dabei in das Natriumsalz übergeht.

Die Salze sind orangegelb und werden nur durch concentrirte Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure zerlegt.

Der Körper besitzt ein starkes Färbevermögen und erzeugt auf Wolle und Seide im sauren Bade ein schönes Goldgelb. Er hat als Farbstoff namentlich in der Seidenfärberei Verwendung gefunden.

Die Metasulfosäure entsteht aus m Diazobenzolsulfosäure und Resorcin (*36*).

II. Symmetrische Dioxyazobenzole (Azophenole) sind durch Schmelzen von Nitro- und Nitrosophenol mit Kali dargestellt worden (*38*).

a) Paraazophenol aus p Nitro- oder Nitrosophenol. Schmelzpunkt 204°.

b) Orthoazophenol aus o Nitrophenol. Schmelzpunkt 171°.

Cumylazoresorcin $(CH_3)_3 C_6 H_2 - N = N - C_6 H_3 (OH)_2$. Aus Diazocumol und Resorcin (*99*). Schmelzpunkt 199°.

Oxyazobenzoltoluol (*33*), (Phenoazotoluol) $CH_3 C_6 H_4 - N = N C_6 H_4 OH$. Aus Nitrosophenol und Paratoluidin. Schmelzpunkt 151°.

Amidooxyazobenzol (*40*):

$$H_2\overset{1}{N} C_6 H_4 - \overset{3}{N} = \overset{1}{N} - C_6 H_4 \overset{4}{O}H.$$

Schmelzpunkt 168°. Entsteht durch Verseifen des Acetylderivats:

$$C_2 H_3 O - HN - C_6 H_4 - N = N - C_6 H_4 OH.$$

---

37) Witt, Ber. XI p. 2196 — *38*) Jäger, Ber. VIII p. 1499 — *39*) Liebermann u. Kostanecki, Ber. XVII p. 130 u. 882 — *40*) Wallach u. Schulze, Ber. XV p. 3020.

Schmelzpunkt 208°, welches durch Einwirkung von Phenolnatrium auf die aus Monacetyl-Metaphenylendiamin dargestellte Diazoverbindung erhalten wird.

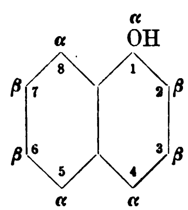
Auch durch Einwirkung der isomeren Kresole auf Diazokörper sind Oxyazoverbindungen erhalten worden (*39*, *41*, *42*).

α Naphtalin-Azoresorcin (*43*): $C_{10}H_7 - N = N - C_6H_3(OH)_2$. Rothe, gegen 200° schmelzende Nadeln.

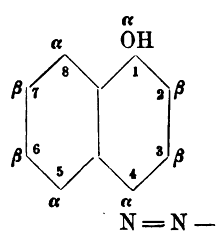
Naphtolazofarbstoffe.

Diese, zu den Oxyazokörpern gehörigen Verbindungen haben im Laufe der letzten Jahrzehnte durch ihre Farbenschönheit und ihr starkes Färbevermögen eine so grosse Bedeutung für die Tinctorialindustrie erlangt, dass eine Zusammenstellung derselben in einem eigenen Abschnitt am Platz sein dürfte.

Die beiden isomeren Naphtole vereinigen sich wohl mit sämmtlichen Diazoverbindungen zu Azokörpern, und zwar gilt hier die Regel, dass beim α Naphtol:

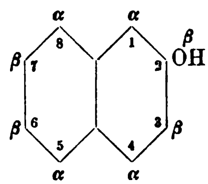


die Azogruppe in die zweite α Stellung desselben Kerns, also wie bei den Benzolderivaten mit freier Parastelle, in die Parastellung tritt. Die einfachsten α Naphtolazokörper sind demnach dem folgenden Schema gemäss constituirt:

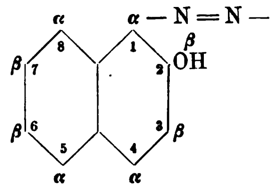


41) Mazzara, Gaz. chim. It. 9 p. 424 — *42*) Nölting u. Kohn, Ber. XVII p. 351 — *43*) Walbach, Ber. XV p. 2825.

Das β Naphtol:



besitzt keine freie Parastelle, und hier tritt die Azogruppe zum Hydroxyl in Orthostellung, und zwar in die benachbarte α Stelle:



Die früher ausgesprochene Ansicht (vergl. 1. Auflage dieses Buches), dass bei einer Besetzung der Ortho- α Stelle des β Naphtols die Azogruppe in eine andere Stellung, z. B. in Stelle 3 (β_2) tritt, hat sich als irrig erwiesen. β Naphtolderivate, in denen diese α Stelle besetzt ist, liefern überhaupt keine Azofarbstoffe, desgleichen α Naphtolderivate bei Besetzung der Stellen 2 und 4 (z. B. die α Naphtoldisulfosäure 1 : 2 : 4).

Im Allgemeinen sind die Azokörper, bei welchen die Orthostellung zwischen Chromophor und Auxochrom vorliegt, weit brauchbarere Farbstoffe, als die Körper der Parareihe.

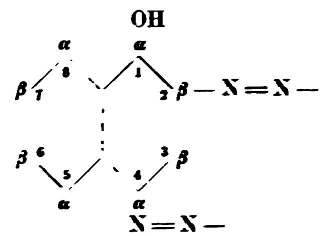
Letztere zeigen in viel höherem Grade die lästige Eigenschaft, ihre Nüance unter dem Einflusse von Alkalien und Säuren zu ändern, als es bei den ersteren der Fall ist. Es gilt dies sowohl von den Oxy- als von den Amidoazokörpern, namentlich aber von den Naphtolfarbstoffen.

Das β Naphtol liefert deshalb im Allgemeinen viel brauchbarere Farbstoffe als das α Naphtol. Die Farbstoffe aus letzterem zeigen mit Alkalien auffallende Farbenveränderungen.

Ist aber im α Naphtol die Parastelle besetzt, wie es bei der $\alpha\alpha$ Sulfosäure (1 : 4) desselben der Fall ist, so greift die Azogruppe

in die β (Ortho-) Stellung ein, und es entstehen beständige und brauchbare Farbstoffe. Aber auch bei freier Parastelle bilden α Naphtol und seine Derivate häufig Orthoazokörper.

Während die Diazoverbindungen auf das β Naphtol nur immer einmal reagiren, ist das α Naphtol im Stande, wie das Phenol, zwei Azogruppen aufzunehmen. In den so entstehenden Diazokörpern tritt dann die zweite Azogruppe in die Stellung 2, so dass dieselben dem folgenden Schema entsprechen:



Die Naphtolazofarbstoffe kommen fast ausschliesslich in Gestalt ihrer Sulfosäuren zur Verwendung.

Diese können einerseits durch Combination sulfonirter Diazoverbindungen mit Naphtolen, andererseits von beliebigen Diazoverbindungen mit Naphtolsulfosäuren erzeugt werden.

Mit Hilfe der isomeren Naphtolsulfosäuren lassen sich aus derselben Diazoverbindung ganz verschiedene Farbstoffe erzeugen.

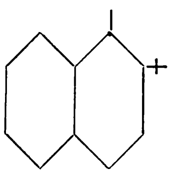
Zum Verständniss des Nachfolgenden ist es nöthig, wenigstens die wichtigsten Sulfosäuren der Naphtole einer näheren Besprechung zu unterziehen.

Von den beiden Naphtolen kennen wir gegenwärtig den grössten Theil der theoretisch möglichen Mono-, Di- und Trisulfosäuren. Nachstehend folgt eine schematische Uebersicht der wichtigsten Körper dieser Art, in welcher wir der Einfachheit wegen OH durch |, SO_3H durch + bezeichnen. Im Uebrigen können wir hier, wie auch bezüglich der Naphtylamin- und Dioxynaphtalinsulfosäuren auf die trefflichen Specialwerke: „Reverdin und Fulda, Naphtalinderivate (Basel 1894, Georg's Verlag)“ und „Täuber und Normann, Die Derivate des Naphtalins (Berlin, R. Gärtner. 1896)“ verweisen.

α Naphtolsulfosäuren.

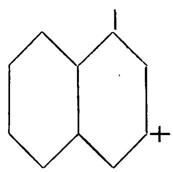
Monosulfosäuren.

1 : 2



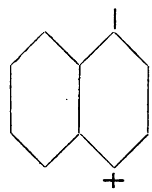
Schäffer'sche Säure Schäffer Annal. 152. 293.

1 : 3



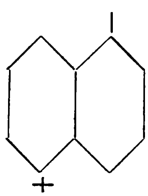
Bad. Anilin- u. Sodafabr. D. R.-Patent 57910. Pat.-Anm. 9563 Kalle & Co.

1 : 4



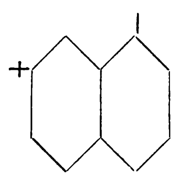
***α* Säure Nevile u. Winther. Ber. 13. 1949.**

1 : 5



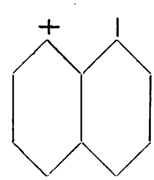
L-Säure. Erdmann Annal. 247. 343. Schulz Ber. 20. 3161.

1 : 7



Liebmann u. Studer Pat.-Anm. 4327 v. 6. Juni 1887.

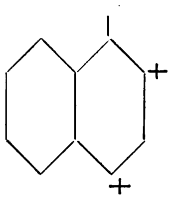
1 : 8



Schöllkopf'sche Säure D. R. P. 40571. Erdmann Annal. 247. 348.

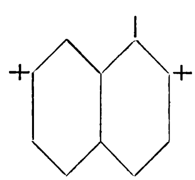
Disulfosäuren.

1 : 2 : 4



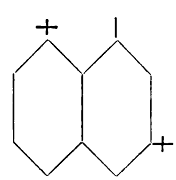
Disulfosäure für Naphtolgelb. Bender. Ber. 22. 999.

1 : 2 : 7



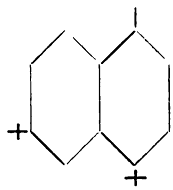
Bender. Ber. 22. 996.

1 : 3 : 8



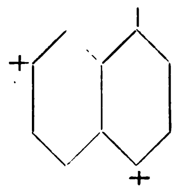
***ε* Disulfosäure. D. R. P. 55094. Ber. 22. 3332.**

1:4:6



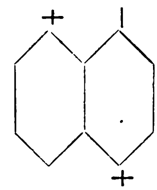
Dahl & Co. D. R. P. 41957.

1:4:7



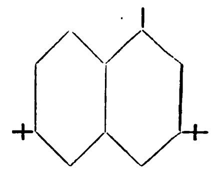
Dahl & Co. D. R. P. 41957. Armstrong u. Wynne. Proc. C. S. 1890. 17.

1:4:8



Disulfosäure S oder δ. Schöllkopf. D. R. P. 40571. Ber. 23. 3090.

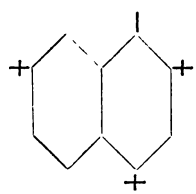
1:3:6



Gürke u. Rudolf D. R. P. 38281.

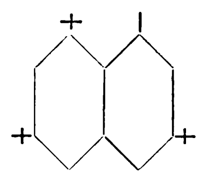
Trisulfosäuren.

1:2:4:7



Sulfosäure für Naphtolgelb S. D. R. P. 10785. Ber. 22. 996.

1:3:6:8

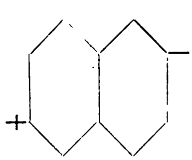


Sulfosäure für Chromotrop. D. R. P. 56058.

β Naphtolsulfosäuren.

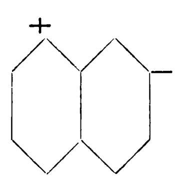
Monosulfosäuren.

2:6



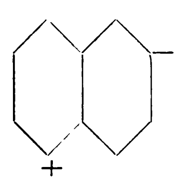
Schäffer'sche oder β Säure. Ann. 152. 206.

2:8



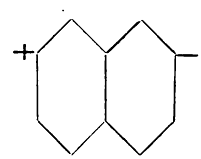
α- oder Croceïn-Säure. D. R. P. 18027.

2:5



γ Monosulfosäure. Dahl & Co. D. R. P. 29084.

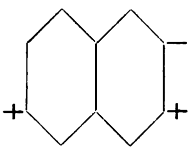
2:7



F oder δ Säure. D. R. P. 42112 u. 45221.

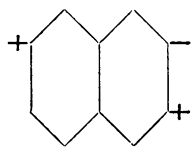
Disulfosäuren.

2:3:6



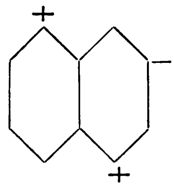
R Säure.
D. R. P. 3229.

2:3:7



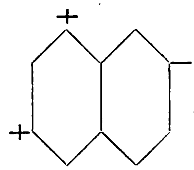
δ Disulfosäure.
D. R. P. 4400. Weinberg, B. 20. 2911.

2:4:8



Disulfosäure C.
Pat.-Anm. Cassella & Comp. C. 3542.

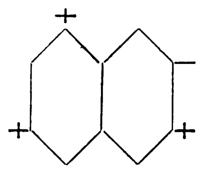
2:6:8



G Säure.
D. R. P. 3229.

Trisulfosäure.

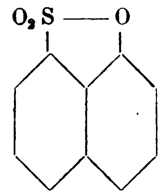
2:3:6:8



D. R. P. 22038.
Höchster Farbwerke.

Von diesen Sulfosäuren finden zur Darstellung von Azofarbstoffen nur wenige Verwendung. Vom *α* Naphtol ist es hauptsächlich nur eine Säure, die Monosulfosäure von Nevile und Winther (1 : 4); vom *β* Naphtol sind es: die Schäffer'sche Säure (2 : 6), die Croceïnsäure (2 : 8), die beiden Disulfosäuren R (2 : 3 : 6) und G (2 : 6 : 8). Auch die Trisulfosäure des *β* Naphtols hat technische Verwendung gefunden.

Die Sulfosäuren des *α* Naphtols, welche Hydroxyl- und Sulfogruppe in der sogenannten Peristellung (1 : 8) enthalten, wie die Schöllkopf'sche Säure und die sich davon ableitenden Di- und Trisulfosäuren, gehen zwischen den beiden Gruppen eine eigenthümliche innere Anhydrisation ein. Es entstehen Körper, welche den Namen „Sultone" erhalten haben. Das einfachste Sulton entsteht beim Erhitzen der Schöllkopf'schen Säure und hat die folgende Constitution:



Merkwürdigerweise ist dieser Körper unzersetzt flüchtig. Aus den Di- und Trisulfosäuren entstehen entsprechende Sultonsulfosäuren.

Von allen Sulfosäuren haben wohl unstreitig die beiden Disulfosäuren R und G die grösste Wichtigkeit erlangt.

Sulfonirt man β Naphtol mit gewöhnlicher Schwefelsäure bei niederer Temperatur, so entstehen zunächst zwei Monosulfosäuren, die Schäffer'sche und die Croceïnsäure. Während die Letztere beim weiteren Sulfoniren mit stärkerer Schwefelsäure ausschliesslich G-Disulfosäure zu liefern scheint, geht die Schäffer'sche Säure in ein Gemisch von Letzterer mit R Säure über. Man wird daher beim höheren Sulfoniren des β Naphtols stets ein Gemisch von diesen beiden Disulfosäuren erhalten. Dieselben lassen sich in Form ihrer sauren Natriumsalze durch Alkohol trennen. Das Salz der G Säure ist darin leichtlöslich, das der R Säure fast unlöslich. Eine andre Trennungsmethode beruht auf der Thatsache, dass die G Säure ein in Wasser schwerlösliches Kaliumsalz bildet, welches sich auf Zusatz von Chlorkalium zu einem Gemenge beider Säuren abscheidet.

Die Trennung der Schäffer'schen Säure von der Croceïnsäure lässt sich mit Weingeist ausführen, da nur Letztere ein darin lösliches (basisches) Natriumsalz bildet.

Die Azofarbstoffe, sowohl der verschiedenen Mono- als der Disulfosäuren unterscheiden sich wesentlich in Bezug auf ihre Nüance.

Croceïnsäure und G Säure geben sehr ähnliche, meistens stark gelbstichige Farbstoffe, welche sich durch leichte Löslichkeit auszeichnen. Erheblich blaustichiger ist die Färbung der aus der Schäffer'schen Säure erhaltenen Körper, während die R Säure die blaustichigsten Farbstoffe liefert. Croceïnsäure und G Säure zeigen ausserdem die Eigenschaft, sich viel schwieriger als die übrigen mit Diazokörpern zu combiniren. Versetzt man ein Gemisch von

Croceïnsäure und Schäffer'scher Säure mit einer Diazoverbindung (am besten ein Diazoxylol), so bildet sich zuerst der Farbstoff der Schäffer'schen Säure, ein Verfahren, welches zur technischen Trennung beider Säuren benutzt worden ist.

Benzolazo-α Naphtol (*44*).

$$C_6H_5 - N = \overset{4}{N} - C_{10}H_6\overset{1}{O}H.$$

Entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf alkalische Naphtollösung. Gelbe, in Alkalien mit rother Farbe lösliche Blättchen.

Monosulfosäure.

$$H\overset{1}{SO_3}C_6H_4 - \overset{4}{N} = \overset{4}{N} - C_{10}H_6\overset{1}{O}H.$$

(Orange I. Tropäolin 000 No. II) (*45*).

Entsteht durch Einwirkung von p Diazobenzolsulfosäure auf *α* Naphtol. Die freie Säure bildet fast schwarze grünschillernde Blättchen. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit violetter Farbe. Die Alkalisalze sind orangegelb, in Wasser leicht löslich und werden durch überschüssiges Alkali roth gefärbt (Unterschied von den *β* Naphtolfarbstoffen).

Das Natronsalz findet unter obigem Namen Verwendung in der Färberei.

Im sauren Bade erzeugt es auf Wolle und Seide ein Orange, welches etwas röther und weniger rein ist als das mit *β* Naphtolorange erzeugte. Das Kalksalz ist unlöslich, amorph. Wegen der Eigenschaft, unter dem Einfluss der Alkalien die Farbe zu verändern, stehen die *α* Naphtolfarben den aus *β* Naphtol erzeugten an technischer Bedeutung nach.

Benzolazo-β Naphtol (*45*).

$$C_6H_5 - N = \overset{1}{N} - C_{10}H_6\overset{2}{O}H.$$

Gelbe, in Alkalilauge unlösliche Blättchen.

---

44) Liebermann, Ber. 16 p. 2858 — *45*) Witt, Chemikerzeitung 1880 No. 26.

Monosulfosäure.

$$H\overset{1}{SO_3}C_6H_4 - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_{10}H_6\overset{2}{OH}.$$

(Orange II. Tropäolin 000 No. I) (*45*).

Aus p Diazobenzolsulfosäure und β Naphtol. Die Säure bildet orangegelbe, in Wasser lösliche Blättchen, welche beim Trocknen unter Wasserverlust in ein mennigrothes Pulver übergehen.

Die Alkalisalze sind der Säure ähnlich und werden durch überschüssiges Alkali nicht verändert. (Unterschied von den α Naphtolfarbstoffen.) Das Kalksalz ist schwerlöslich, das Baryumsalz ganz unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit fuchsinrother Farbe.

Auf Wolle und Seide erzeugt es ein schönes Orange und gehört zu den wichtigsten Azofarbstoffen.

Monosulfosäure.

$$C_6H_5 - N = \overset{1}{N} - C_{10}H_5\overset{2}{OH}\overset{6}{HSO_3}.$$

(Croceïn-Orange.)

Aus Diazobenzol und der Schäffer'schen β Naphtolmonosulfosäure (β Säure). Die Nüance des Farbstoffs ist etwas gelblicher als die des Vorigen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit orangegelber Farbe.

Disulfosäure.

$$C_6H_5 - N = N - C_{10}H_4 \left\langle \begin{array}{l} (HSO_3)_2 \\ \overset{2}{OH} \end{array} \right. .$$

(Orange G.)

Entsteht durch Einwirkung von β Naphtoldisulfosäure G auf Diazobenzol. Gelbstichiges Orange, in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe löslich.

Azofarbstoffe aus β Naphtoldisulfosäuren und den höheren Homologen des Diazobenzols (*46*).

Wie schon Seite 56 bemerkt wurde, geben die isomeren Disulfosäuren des β Naphtols mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe von ganz verschiedener Nüance. Die Farbentechnik hat von dieser Thatsache Gebrauch gemacht.

---

46) Meister Lucius u. Brüning D. R. P. 3229; Friedl. I 377.

Während die Disulfosäure G mit Diazoverbindungen der Benzolreihe orangegelbe, mit denen des Naphtalins scharlachrothe Farbstoffe bildet, entstehen aus der Sulfosäure R schon mit den Diazokörpern der Benzolreihe rothe Farbstoffe, deren Tiefe im Allgemeinen mit der Molekulargrösse wächst (*46*).

Letztere Säure erzeugt mit den Diazoverbindungen der Xylole sowie der höheren Homologen des Benzols scharlachrothe Farbstoffe, welche unter dem Namen Ponceau R, RR, RRR und G in der Wollfärberei eine grossartige Verwendung finden. *α* Diazonaphtalin erzeugt mit der R Säure ein tiefes Bordeauxroth. (Bordeaux B.)

Mit Diazonaphtalinsulfosäure entsteht ein unter dem Namen „Amaranth" bekannter Farbstoff.

o Diazoanisol und seine Homologe bilden sehr schöne rothe Farbstoffe, welche unter dem Namen „Coccinin" Verwendung finden.

Die mit den Diazoverbindungen der Benzolreihe erhaltenen Ponceaux R, RR, RRR, sowie das Coccinin bilden scharlachrothe Pulver, welche durch concentrirte Schwefelsäure mit rother Farbe gelöst werden. Ihre Kalksalze sind krystallinisch, in heissem Wasser löslich. Die Körper, welche auf beiden Seiten Naphtalinreste enthalten, lösen sich in Schwefelsäure mit violetter oder blauer Farbe.

In nachstehender Tabelle sind die wichtigsten der mittels der Naphtoldisulfosäuren dargestellten Azofarbstoffe, soweit dieselben nicht in das später behandelte Kapitel der Diazokörper gehören, zusammengestellt.

Ponceau	2 G	(Farbw. Höchst)	R Säure mit Diazobenzol
-	R	(Bad. Anil.- u. Sodaf.)	- - Diazopara- und Metaxylol (aus käuflichem Xylidin)
-	2 R	(Actienges. f. Anilin)	R Säure mit Diazomethyl-Xylol (rein)
-	3 R	(Farbw. Höchst)	R Säure mit Diazoäthylmeta-xylol
-	3 R	(Bad. Anil.- u. Sodaf.)	R Säure m. Diazopseudocumol
-	4 R	(Actienges. f. Anilin)	- - desgl.
-	2 R	(Farbw. Höchst)	- - desgl.
Bordeaux	B	(desgl.)	- - *α* Diazonaphtalin

Ponceau 2 G	(Farbw. Höchst)	R Säure mit Diazobenzol
- R	(Bad. Anil.- u. Sodaf.)	- - Diazopara- und Metaxylol (aus käuflichem Xylidin)
- 2 R	(Actienges. f. Anilin)	R Säure mit Diazometa-Xylol (rein)
- 3 R	(Farbw. Höchst)	R Säure mit Diazoäthylmeta-xylol
- 3 R	(Bad. Anil.-u. Sodaf.)	R Säure m. Diazopseudocumol
- 4 R	(Actienges. f. Anilin)	- - desgl.
- 2 R	(Farbw. Höchst)	- - desgl.
Bordeaux B	(desgl.)	- - α Diazonaphtalin
Amaranth	(Cassella & Co.)	R Säure m. α Diazonaphtalin-sulfosäure
Bordeaux S	(Farbw. Höchst)	R Säure m. α Diazonaphtalin-sulfosäure
Coccinin	(desgl.)	R Säure m. Diazoanisol
Phenetolroth	(desgl.)	- - Diazophenetol und
Anisolroth	(desgl.)	- - Homologen
Orange G	(desgl.)	G Säure m. Diazobenzol
Ponceau 2 G	(Bad. Anil.-u. Sodaf.)	- - Diazopseudocumol
Krystallponceau	(Cassella & Co.)	- - α Diazonaphtalin
Neu Coccin	(Farbw. Höchst)	- - Diazonaphtion-säure.

Wir bemerken, dass mit diesen Beispielen die Zahl der hierher gehörenden Farbstoffe keineswegs erschöpft ist, und ferner, dass die Farbstoffe von verschiedenen Fabriken häufig unter verschiedenen Namen in den Handel gebracht werden.

Wie schon in der Einleitung bemerkt, liegt eine erschöpfende Behandlung aller im Handel befindlichen Azofarbstoffe nicht im Rahmen dieses Buches. Wir können hier auf die von Schultz und Julius (Berlin, R. Gärtner) herausgegebenen Tabellen verweisen.

α Naphtalinazo-β Naphtol.

$$C_{10}H_7 - \overset{1}{N} = \overset{1}{N} - C_{10}H_6\overset{2}{O}H$$ (α β Oxyazonaphtalin).

Entsteht durch Einwirkung von α Diazonaphtalin auf β Naphtol und ist die Muttersubstanz einer Reihe von wichtigen Farbstoffen. Das aus α Diazonaphtalin und α Naphtol erhaltene Paraoxyazo-

naphtalin bildet Derivate, welche als Farbstoffe weniger geeignet sind, weil sie, wie alle Paranaphtolfarbstoffe, durch Alkalien die Nüance ändern. Die durch Einwirkung der α Naphtol-α Sulfosäure und ihrer Derivate erhaltenen brauchbaren Azofarbstoffe sind Orthoderivate und entsprechen einem unbekannten Oxyazonaphtalin von der Stellung:

$$C_{10}H_7 - \overset{1}{N} = \overset{2}{N} - C_{10}H_6\overset{1}{O}H.$$

Diese Substanz dürfte vielleicht mit dem Naphtohydrazon des β Naphtochinon identisch sein. (Vergleiche Einleitung der Azokörper.)

Monosulfosäure.

$$\overset{4}{HSO_3}C_{10}H_6 - \overset{1}{N} = \overset{1}{N} - C_{10}H_6\overset{2}{O}H.$$

Echtroth. Roccelin.

Entsteht durch Einwirkung von α Diazonaphtalinsulfosäure auf β Naphtol.

Die Säure sowohl als das Natronsalz bilden braune, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Nadeln, welche sich aus heissen Lösungen gallertartig abscheiden. Das Kalksalz ist unlöslich. Der Körper besitzt ein sehr starkes Färbevermögen und erzeugt auf Wolle und Seide ein blaustichiges, nicht sehr reines Roth. Concentrirte Schwefelsäure löst in mit violetter Farbe, Wasser scheidet ihn daraus ihn braunen Flocken ab. Kalk- und Barytsalze sind unlösliche, amorphe Niederschläge.

Disulfosäuren.

$$\text{I.}\quad C_{10}H_7 - \overset{1}{N} = \overset{1}{N} - C_{10}H_4\begin{matrix}\overset{2}{OH}\\(HSO_3)_2\end{matrix}\quad (46).$$

a) Bordeaux B (Farbwerke Höchst).

Durch Einwirkung von β Naphtoldisulfosäure R auf α Diazonaphtalin. Wird durch concentrirte Schwefelsäure blau gefärbt.

b) Krystallponceau 6 R (Cassella & Co.).

Entsteht in derselben Weise aus α Diazonaphtalin und der spritlöslichen (G oder γ) Disulfosäure. Das Natriumsalz zeichnet sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus.

$$\text{II.}\quad \overset{4}{HSO_3}\,C_{10}H_6 - \overset{1}{N} = \overset{1}{N} - C_{10}H_5 \begin{array}{l} \diagup \overset{2}{OH} \\ \diagdown \overset{8}{HSO_3} \end{array}.$$

(Croceïn 3 BX.)

Durch Einwirkung der β Naphtol-α Monosulfosäure (Croceïnsäure) (*47*) auf α Diazonaphtalinsulfosäure. Schön scharlachrother Farbstoff. Wird durch Schwefelsäure rothviolett gefärbt.

$$\overset{4}{HSO_3}\,C_{10}H_6 - \overset{1}{N} = \overset{2}{N} - C_{10}H_5 \begin{array}{l} \diagup \overset{1}{OH} \\ \diagdown \overset{4}{HSO_3} \end{array}.$$

(Azorubin S.)

Durch Combination der Diazonaphtalinsulfosäure mit der durch Zersetzen derselben Säure mit Wasser erhaltenen αNaphtol-αSulfosäure (1 : 4). Schön blaurother Farbstoff.

Aus β Naphtylamin und dessen Sulfosäuren sind verschiedene Farbstoffe dargestellt worden, welche ebenfalls technische Verwendung gefunden haben. Das aus βDiazonaphtalin und βNaphtol entstehende Oxyazonaphtalin findet unter dem Namen „Carminaphte" als Firnissfarbe Verwendung.

Die durch Erhitzen der Schäffer'chen β Naphtolsulfosäure mit Ammoniak entstehende β Naphtylaminsulfosäure (Brönner'sche Säure) bildet in Form ihrer Diazoverbindung mit β Naphtol einen Farbstoff, welcher in der Seidenfärberei Verwendung findet. Mit α Naphtol-α Sulfosäure entsteht ein unter dem Namen „Brillantscharlach" bekanntes Produkt.

III. Azofarbstoffe aus Carbonsäuren (*47, 48, 49, 50*).

Die Diazoverbindungen der Carbonsäuren bilden mit Phenolen und Aminen Azokörper.

Ebenso werden solche durch Combination von anderen Diazoverbindungen mit den Ortho- und Meta-Oxycarbonsäuren (Phenolcarbonsäuren) erhalten.

Sämmtliche Azocarbonsäuren zeigen eine mehr oder weniger ausgeprägte Verwandtschaft zu metallischen Beizen (namentlich Chromoxyd). Diese tritt am stärksten bei den Oxycarbonsäure-

---

47) D. R. P. 20 402. Friedl. I p. 373 — *48*) Stebbins, Ber. 13 p. 716 — *49*) Nietzki D. R. P. 44 170 — *50*) Bayer & Co. D. R. P. 44 380.

farbstoffen hervor und erreicht bei der Orthostellung von Hydroxyl und Carboxyl (Salicylsäurefarbstoffe) ihren Höhepunkt.

Verschiedene derartige Körper finden gegenwärtig Verwendung im Zeugdruck und in der Echtwollfärberei.

Nitrobenzolazo-Salicylsäure.

Die Combinationen der isomeren Nitrodiazobenzole mit Salicylsäure zeichnen sich in hohem Grade durch ihre beizenfärbenden Eigenschaften aus. Die Paraverbindung färbt Chrombeize mit orangegelber, die Metaverbindung mit ziemlich rein gelber Farbe an (*49*).

Beide kommen unter dem Namen Alizaringelb (Höchster Farbwerke) in den Handel, erstere unter der Bezeichnung Alizaringelb R, letztere als Alizaringelb G G. Die Metaverbindung wird namentlich als Ersatz für Kreuzbeeren im Kattundruck verwandt. Oxynaphtoësäuren erzeugen braune Farbstoffe.

Aus β Diazonaphtalinsulfosäuren (namentlich von der Stellung 2:8 und 2:5) entstehen Farbstoffe, welche unter dem Namen „Beizengelb" in der Echtwollfärberei Verwendung finden*).

Aus Diazobenzoësäuren und Salicylsäure werden ebenfalls beizenziehende gelbe Farbstoffe dargestellt, welche unter der Bezeichnung „Diamantgelb" in den Handel kommen (*50*). Auch aus Amidosalicylsäure werden Beizenfarbstoffe dargestellt; da dieselben meistens zu den Diazofarbstoffen gehören, sind sie dort behandelt.

Unter der Bezeichnung „Diamantflavin" (Bayer D.R.P. 60 373) kommt ein gelber Beizenfarbstoff in den Handel, welcher in der Weise dargestellt wird, dass man Tetrazodiphenyl mit einem Molekül Salicylsäure kuppelt und darauf durch Kochen mit Wasser die noch vorhandene Diazogruppe gegen Hydroxyl umtauscht.

Die Constitution des Farbstoffs entspricht demnach der Formel:

$$\overset{1}{HO} - C_6H_4 \overset{4}{-} C_6H_4N = N - C_6H_3 - \overset{4}{OH}\,\overset{3}{CO}\,OH.$$

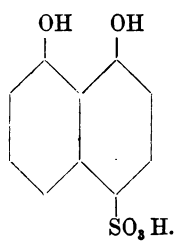
Durch Kuppeln von tetrazotirtem Thioanilin und seinen Analogen mit zwei Molekülen Salicylsäure entstehen gelbe Beizenfarbstoffe, welche unter der Bezeichnung „Anthracengelb" in der Wollfärberei Verwendung finden (Cassella & Co.).

*) Nietzki, American Patent.

IV. Dioxynaphtalinfarbstoffe.

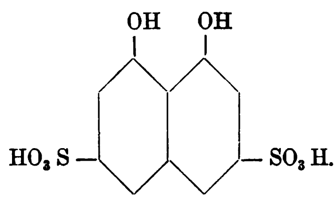
Von den bekannten Dioxynaphtalinen und ihren Sulfosäuren ist bis vor wenigen Jahren nur geringe Anwendung in der Chemie der Azofarbstoffe gemacht worden. Die Farbstoffe, welche sich mit Hilfe derselben erhalten liessen, zeigen eine tiefere (meistens bräunliche) Nüance als die der Naphtole, sie leiden jedoch häufig an dem Uebelstande, dass ihre Nüance durch Alkalien leicht verändert wird. Unter einem neuen Gesichtspunkt erschienen die Dioxynaphtalinfarbstoffe, als man beobachtete, dass einzelne derselben brauchbare Beizenfarbstoffe sind. Die ersten Farbstoffe dieser Art wurden von Witt (*51*) aus dem β Naphtohydrochinon (Dioxynaphtalin 1:2) dargestellt. Dieselben haben unseres Wissens keine Verwendung gefunden, wohl deshalb, weil ihre Darstellung sich als zu schwierig erwies.

Bei diesen Farbstoffen ist die Verwandtschaft zu den Metallbeizen durch die Orthostellung der beiden Hydroxyle bedingt. Man hat nun gefunden, dass Dioxynaphtalin, welches die Hydroxyle in der Peristellung (1 : 8) enthält, sich mit Bezug auf beizenfärbende Eigenschaften wie eine Orthoverbindung verhält. Dieses Dioxynaphtalin erhält man durch Verschmelzen der Schöllkopfschen α Naphtolsulfosäure (1 : 8) mit Alkali. Verschmilzt man statt der Monosulfosäuren Di- und Polysulfosäuren, welche Hydroxyl und Sulfogruppe in obiger Stellung enthalten, so entstehen Sulfosäuren dieses Dioxynaphtalins. So entsteht beispielsweise durch Verschmelzen der α Naphtoldisulfosäure S ($\overset{1}{OH} : \overset{4:8}{SO_3H}$) die Dioxynaphtalinsulfosäure S:



51) Witt, Ber. 14 p. 3154.

Die daraus dargestellten Farbstoffe haben zwar nicht als Beizenfarbstoffe, wegen ihres hohen Egalisationsvermögens aber als Ersatz für Säurefuchsin Verwendung gefunden. Die Combinationen mit Diazotoluolen sowie mit Diazobenzolsulfosäure kommen unter dem Namen „Azofuchsin“ (*52*) in den Handel. Sie erzeugen auf Wolle dem Säurefuchsin ähnliche Nüancen, zeichnen sich aber vor diesem durch grössere Licht- und Alkalibeständigkeit aus. Die beizenfärbenden Eigenschaften aber kommen in den mit einer Disulfosäure des Peri-Dioxynaphtalins dargestellten Azofarbstoffen zur Geltung, welche den Namen „Chromotrope“ erhalten haben. Diese Säure, welche wir Chromotropsäure nennen wollen, besitzt folgende Constitutionsformel:



Sie entsteht durch Verschmelzen einer α Naphtoltrisulfosäure (oder des entsprechenden Sultons), $(\overset{1}{OH} : \overset{3:6:8}{SO_3H})$, welche man durch Nitriren der Naphtalintrisulfosäure, Reduktion und Ersetzen der Amidogruppe durch Hydroxyl erhält (*53*). Auch durch Diazotiren und Verkochen der Amidonaphtoldisulfosäure H (siehe unten) wird die Chromotropsäure erhalten. Die mit dieser Säure erhaltenen Azofarbstoffe zeichnen sich durch die bemerkenswerthe Eigenschaft aus, dass ihre Färbung durch metallische Beizen in frappanter Weise modificirt wird. Der aus Diazobenzol hergestellte Farbstoff erzeugt z. B. im sauren Bade auf Wolle gefärbt ein schönes Eosinroth. Thonerdesalze wandeln die Färbung in violett, chromsaure Salze in ein tiefes Schwarzblau um. Mit Hilfe der hochmolekularen Produkte lassen sich tief blauschwarze Töne erzeugen.

Die Chromotrope werden, zum Unterschied von den übrigen Beizenfarbstoffen, zuerst im sauren Bade aufgefärbt und durch nachträgliches Kochen mit der Beize (meistens Kaliumbichromat) wird die gewünschte Färbung entwickelt.

---

52) Bayer & Co. D. R. P. 54116 — *53*) Höchster Farbw. D. R. P. 67563.

V. Tetrazo- oder Disazofarbstoffe.

Diese Verbindungen unterscheiden sich von den einfachen Azokörpern dadurch, dass sie die Azogruppe — N = N — mehr als einmal im Molekül enthalten.

Nach ihrer Entstehung und Constitution lassen sich dieselben in verschiedene Gruppen eintheilen. Die erste derselben, deren Repräsentant das von Griess entdeckte Phenolbidiazobenzol ist, enthält zwei Azogruppen und die auxochromen Hydroxyl- oder Amidogruppen in einem Benzolkern. Diese Körper entstehen durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Oxy- oder Amidoazokörper.

Die zweite Klasse enthält an einem Kern nur die beiden Azogruppen, während die Auxochrome sich in einem andern Kern befinden. Dieselben entstehen einerseits durch Einwirkung von Diazoazoverbindungen (aus Amidoazoverbindungen dargestellt) auf Amine oder Phenole, andererseits lassen sie sich darstellen, wenn man Diamine successive partiell diazotirt und mit Phenolen oder Aminen combinirt (*54*, *55*).

Als dritte Klasse können die vom Benzidin und seinen Analogen abgeleiteten Azoverbindungen aufgefasst werden.

Sie enthalten zwei Azogruppen in zwei verschiedenen Kernen, welche unter einander gebunden sind. Auch tertiäre und quaternäre Azokörper, d. h. solche, welche drei und vier Azogruppen enthalten, lassen sich darstellen.

Phenoldisazobenzol (Phenolbidiazobenzol) (*56*, *57*).

$$C_6H_5 - N = \overset{1}{N} - C_6H_3\overset{2}{O}H - \overset{5}{N} = N - C_6H_5.$$

Bildet sich bei Einwirkung von kohlensaurem Baryum auf Diazobenzolnitrat, sowie bei Einwirkung des letzteren auf Oxyazobenzol.

Braune Blättchen. Schmelzp. 131°.

Aus p-Diazotoluol und Oxyazobenzol entsteht die homologe Verbindung. Schmelzp. 110° (*57*).

---

54) Wallach, Ber. 15 p. 2825 — *55*) Nietzki, Ber. 17 p. 344 u. 1350 — *56*) Griess, Annal. 137 p. 60 — *57*) Griess, Ber. 9 p. 627.

Resorcindisazobenzol (*54*).

$$C_6H_5 - N_2 - C_6H_2(OH)_2 - N_2 - C_6H_5.$$

Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf m Dioxyazobenzol entstehen zwei isomere Verbindungen (*54*).

Amidirte Azokörper derselben Klasse entstehen durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf das unsymmetrische Diamidoazobenzol (Chrysoidin) und seine Homologe.

Aus Chrysoidin und Diazobenzolchlorid entsteht z. B. Azobenzolphenylendiaminbenzol (*58*).

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_2(NH_2)_2 - N = N - C_6H_5.$$

Schmelzp. 250°.

Azofarbstoffe aus Amidoazoverbindungen.

Die Amidoazokörper, deren einfachster Repräsentant das Amidoazobenzol ist, werden durch Behandlung mit salpetriger Säure in die entsprechenden Diazoverbindungen übergeführt, welche ebenso wie einfache Diazokörper auf Phenole und Amine unter Bildung von Azofarbstoffen reagiren. Wie die Amidoazokörper reagiren auch die Sulfosäuren derselben.

Benzolazobenzol-Azophenol (Tetrazobenzol-Phenol).

$$C_6H_5 - N = \overset{1}{N} - C_6H_4 - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{OH} \quad (59).$$

Entsteht durch Einwirkung von Diazoazobenzol auf Phenol und musss als einfachster Repräsentant dieser Körperklasse angesehen werden.

Benzolazobenzol-Azo-βNaphtol (*60*).

$$C_6H_5 - N = \overset{4}{N} - C_6H_4 - \overset{1}{N} = \overset{1}{N} - C_{10}H_6(\overset{2}{OH}).$$

(Tetrazobenzol-βNaphtol.)

Aus Diazoazobenzol und βNaphtol. Ziegelrothes Pulver oder braune, grün schillernde Blättchen. Unlöslich in Alkalien. Schwerlöslich in Alkohol, löslich in heissem Eisessig. Concentrirte Schwefelsäure lösst es mit grüner Farbe.

---

58) Griess, Ber. 16 p. 2028 — *59*) Caro und Schraube, Ber. 10 p. 2230.

Die Sulfosäuren des Körpers bilden je nach der Stellung der Sulfogruppen, die unter dem Namen „Biebricher Scharlach“ und Croceïn in den Handel kommenden Farbstoffe.

Monosulfosäure.

$$H\overset{1}{S}O_3 C_6 H_4 - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6 H_4 - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_{10} H_6 \overset{2}{O}H \ (60).$$

Aus Diazoazobenzolmonosulfosäure und βNaphtol. Das Natriumsalz bildet rothe, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter lösliche Nadeln oder ein amorphes rothes Pulver. Die heisse wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Kalk- und Barytsalze sind unlöslich.

Disulfosäuren.

A. $$HSO_3 C_6 H_4 - N = N - C_6 H_3 HSO_3 - N = \overset{1}{N} - C_{10} H_6 \overset{2}{O}H.$$

Biebricher Scharlach (*60*, *61*).

Aus Diazoazobenzoldisulfosäure und βNaphtol.

Natronsalz in Wasser leicht löslich, zerfliesst mit wenig Wasser zu einem zähen Syrup, welcher bei längerem Stehen krystallinisch wird. Aus verdünntem Alkohol kann es in rothen Nadeln erhalten werden. Kalk- und Baryumsalze sind unlöslich.

Die Disulfosäure kommt meistens für sich, häufig auch mit der Monosulfosäure gemengt, unter dem Namen Biebricher Scharlach als Farbstoff in den Handel. Auf Wolle und Seide erzeugt er eine schön cochenillerothe Nüance. Concentrirte Schwefelsäure löst beide Sulfosäuren mit grüner Farbe.

B. $$HSO_3 - C_6 H_4 - N = N - C_6 H_4 - N = \overset{1}{N} - C_{10} H_5 \overset{2}{O}H \, HSO_3.$$

Die beiden isomeren Monosulfosäuren des βNaphtols bilden bei der Einwirkung auf Diazoazobenzolsulfosäure Farbstoffe, deren Charakter, je nach der Stellung der Sulfogruppe, erheblich verschieden ist. Der Azofarbstoff aus der Sulfosäure von Schäffer (βSäure) zeigt eine wenig schöne, blaustichige Nüance, während der mit Hilfe der αSäure erhaltene Farbstoff eine Färbung besitzt, welche der des Biebricher Scharlachs an Reinheit weit überlegen ist.

---

60) Nietzki, Ber. 13 p. 800 — *61*) Nietzki, Ber. 13 p. 1838.

Der Körper kommt unter dem Namen „Croceïn" 3 B (*62*) in den Handel und findet namentlich in der Baumwollfärberei Verwendung, obwohl seine Färbungen keineswegs waschecht sind. Aus der o Amidoazotoluolsulfosäure entsteht unter gleichen Bedingungen ein Farbstoff von bläulicherer Nüance, Croceïn 7 B. Alle mit Hilfe der βNaphtol-αSulfosäure erzeugten Tetrazofarbstoffe bilden leicht lösliche, krystallisirbare Kalksalze, während bei den Azofarben der anderen Säure die Kalksalze amorph und unlöslich sind.

Der α Säure ähnlich verhält sich die G Disulfosäure. Mit Diazoazobenzol erzeugt dieselbe einen Farbstoff, welcher dem Croceïn 3 B in den Eigenschaften sehr nahe kommt und unter dem Namen Brillantcroceïn M (Cassella & Co.) zur Verwendung kommt.

Je nach der Stellung der Sulfogruppen zeigen alle hierher gehörigen Körper ein eigenthümliches Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure.

Die Sulfosäuren, welche nur Sulfogruppen in den Benzolresten enthalten, zeigen die Reaktion der schwefelfreien Azokörper: sie färben sich mit concentrirter Schwefelsäure grün. Stehen die Sulfogruppen dagegen allein im Naphtalinrest, so werden die Azokörper bei gleicher Behandlung violett gefärbt. Alle Farbstoffe, welche in beiden Resten sulfonirt sind, lösen sich dagegen mit rein blauer Farbe in Schwefelsäure. Erhitzt man die grüne, schwefelsaure Lösung des Benzoldisazobenzol-βNaphtols, so färbt sich dieselbe nach und nach blau. Die so entstehende Sulfosäure ist identisch mit dem durch Combination von Diazoazobenzolmonosulfosäure mit βNaphtol-βMonosulfosäure erhaltenen Farbstoff.

Azokörper aus Diazoazobenzol und Metadiaminen vergl. 63.

Durch Combination von Diazoazobenzoldisulfosäure mit Phenyl-βNaphtylamin entsteht ein unter dem Namen „Wollschwarz" zur Verwendung kommender Farbstoff.

Meldola (*64*) stellte Disazoverbindungen dar, indem er Nitrodiazokörper mit Phenolen oder Aminen combinirte, alsdann die Nitrogruppe reducirte, die entstehenden Amidoverbindungen durch salpetrige Säure aufs Neue in Diazokörper verwandelte und diese mit Phenolen oder Aminen wieder zu Azokörpern condensirte.

Es sind diese Körper identisch mit den aus Paraphenylendiamin durch doppelte Kuppelung erzeugten Azofarben (s. unten).

---

62) D.R.P. 18027 (13. 3. 82) — *63*) Griess, Ber. 16 p. 2028 — *64*) Meldola, Journ. of chem. Societ. Nov. 1883 u. März 1884.

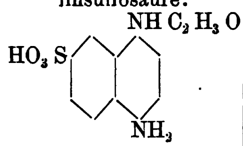
Azoschwarz.

Unter den Disazoverbindungen, welche sich von den Amidoazonaphtalinen ableiten, besitzen einige eine tief blauschwarze Färbung und man ist im Stande, durch Auffärben von nicht zu geringen Quantitäten die Wollfaser schwarz zu färben. Der erste derartige Farbstoff wurde von der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch Einwirkung von diazotirter βNaphtylamin-αMonosulfosäure auf αNaphtylamin und Combination des nochmals diazotirten Produktes mit βNaphtoldisulfosäure R dargestellt. (1883.)

Das Produkt erzeugte violettschwarze Nüancen, die von einem wirklichen Schwarz noch ziemlich entfernt waren. In einer später unter dem Namen Naphtolschwarz in den Handel gebrachten Substanz (Cassella & Co.) war die βNaphtylamin-αSulfosäure durch die βNaphtylamindisulfosäure G ersetzt. Nachstehend haben wir einige der wichtigsten schwarzen Farbstoffe nach ihren Componenten zusammengestellt*):

Handelsname	Wird diazotirt	Gekuppelt mit	Diazotirt und gekuppelt mit
Naphtolschwarz Cassella & Co. D. R. P. 39 029	β Naphtylamindisulfosäure G.	αNaphtylamin.	β Naphtoldisulfosäure R.
Naphtylaminschwarz D. Cassella & Co. D. R. P. 39 029 II. Zusatz	α Naphtylamindisulfosäure 1 : 3 : 6.	αNaphtylamin.	α Naphtylamin.
Naphtolschwarz 6 B. D. R. P. 39 029	α Naphtylamin-α Disulfosäure 1 : 3 : 6.	αNaphtylamin.	β Naphtylamindisulfosäure R.
Blauschwarz B. Bad. Anilin- und Sodafabrik	β Naphtylamin-α Monosulfosäure 2 : 8.	αNaphtylamin.	desgl.
Jetschwarz Bayer & Co. D. R. P. 48 924	Amidobenzoldisulfosäure.	αNaphtylamin.	Phenyl-α Naphtylamin.
Diamantschwarz Bayer & Co. D. R. P. 51 504	Amidosalicylsäure.	αNaphtylamin.	α Naphtolsulfosäure 1 : 5.

*) Diese Tabelle macht, ebensowenig wie die weiter unten aufgestellten, nicht auf Vollständigkeit Anspruch, die darin enthaltenen Farbstoffe sollen vielmehr nur als Beispiele dienen.

Handelsname	Wird diazotirt	Gekuppelt mit	Diazotirt und gekuppelt mit
Wollschwarz D. R. P. 38425	Amidoazobenzoldisulfosäure.	Toluyl-αNaphtylamin.	
Diaminogenschwarz (Cassella)	Acetyldiamidonaphtalinsulfosäure: 	α Naphtylamin.	Amidonaphtolsulfosäure G.
Diamidogenblau G G	desgl.	desgl.	β Naphtolsulfosäure 2:6 (Schäffer).
Diamidogenblau G	desgl.	desgl.	βNaphtoldisulfosäure R.

(Aus den letzten drei Farbstoffen wird schliesslich die Acetylgruppe durch Verseifen entfernt.)

Das Diamantschwarz zeigt die allen Salicylsäurefarbstoffen zukommende Eigenschaft, metallische Beizen anzufärben. Die Zahl der schwarzen Azofarbstoffe ist mit obigen Beispielen keineswegs erschöpft.

Die Farbstoffe, welche dem Typus der Naphtolschwarz entsprechen, sind Säurefarbstoffe und dienen in der Wollfärberei als Ersatz für Blauholzschwarz, welches sie an Licht- und Säureechtheit übertreffen, ihm an Walkechtheit jedoch nachstehen. Die Diaminogenfarben werden, wie das weiter unten beschriebene Diaminschwarz, ausschliesslich in der Baumwollfärberei verwendet.

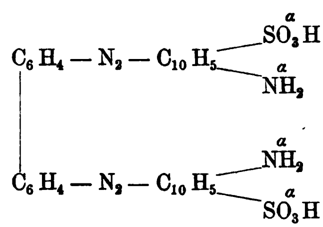
Die zur Darstellung der Diaminogenfarben benutzte Acetyldiamidonaphtalinsulfosäure wird durch Acetyliren, Nitriren und Reduciren der Cleve'schen αNaphtylaminsulfosäure (1:7) dargestellt.

Die Diaminogenfarbstoffe enthalten nach dem Verseifen eine freie Amidogruppe im mittleren Naphtalinkern. Sie sind somit Paraamidoderivate des Naphtolschwarz und seiner Analogen und besitzen vermöge dieser Constitution die Eigenschaft, einerseits direkt auf Baumwolle zu färben, andrerseits nochmals diazotirbar zu sein. Auf diesen Eigenschaften beruht die wichtige Verwendung der Körper in der Baumwollfärberei. Die erhaltenen Färbungen werden auf der Faser diazotirt und mit kuppelungsfähigen

Verbindungen weiter entwickelt. Zur Entwickelung (s. unten) dient für Schwarz m Phenylen- oder Toluylendiamin, für Blau β Naphtol. Die so erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch hervorragende Echtheit gegen Licht und Seife aus.

Azofarbstoffe aus Benzidin und analogen Basen.

Die aus Benzidin und analogen Basen durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehenden Tetrazoverbindungen combiniren sich mit Phenolen und Aminen zu theils gelben oder rothen, theils blauen oder violetten Azofarbstoffen, welche die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzen, sich in Form ihrer Alkalisalze auf ungebeizter Pflanzenfaser zu fixiren, und in Folge dessen in letzter Zeit eine ausserordentliche technische Bedeutung erlangt haben. Aus Tetrazodiphenyl entsteht mit Naphtionsäure ein Farbstoff



welcher unter dem Namen „Congoroth“ starke Verwendung findet (*65*).

Die Sulfosäure ist blau gefärbt, die Salze sind schön scharlachroth und fixiren sich auf Baumwolle mit derselben Farbe. Leider wird diese, übrigens ziemlich seifenechte Färbung schon durch schwache Säuren in Blau umgewandelt.

Diese Eigenschaft tritt weniger hervor bei den aus Tetrazo-o Ditolyl (aus o Tolidin und salpetriger Säure erhalten) dargestellten Farbstoffen, unter welchen sich namentlich das mit Naphtionsäure dargestellte Produkt „Benzopurpurin 4 B“ durch grosse Schönheit auszeichnet. Auch die Sulfosäuren des β Naphtylamins bilden mit Benzidin und Tolidin wichtige Farbstoffe (*66*).

---

65) Böttiger, D. R. P. 28753; 27. 2. 84; Friedl. I p. 470 — *66*) D. R. P. v. 17. 3. 88; Friedl. I p. 473.

Es ist hier am Platz, auf die für diese Farbstoffklasse wichtigen Sulfosäuren des β Naphtylamins etwas näher einzugehen.

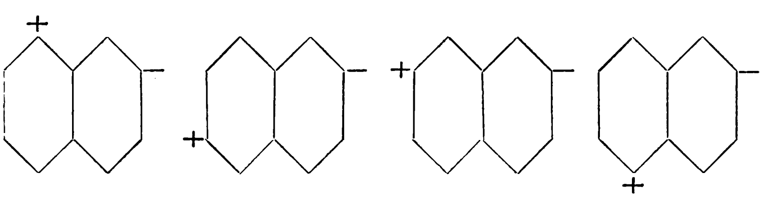
Diese Säuren lassen sich einerseits aus dem β Naphtylamin direkt, andrerseits durch Behandeln der β Naphtolsulfosäuren mit Ammoniak darstellen.

Behandelt man β Naphtylamin mit koncentrirter Schwefelsäure, so entstehen zunächst zwei Monosulfosäuren, von denen die eine der β Naphtol-α Sulfosäure (Croceïnsäure), die andere der β Naphtol-β Sulfosäure (Schäffer'sche Säure) entspricht.

Diese Säuren lassen sich aus den entsprechenden Naphtolsulfosäuren durch Erhitzen mit Ammoniak gewinnen. Wir bezeichnen dieselben analog den Naphtolsulfosäuren als β Naphtylamin α und β Sulfosäure. Eine dritte Monosulfosäure (γ Säure) entsteht nach Dahl bei Behandlung von β Naphtylamin mit concentrirter Schwefelsäure bei niederer Temperatur.

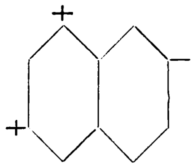
Bei höherer Temperatur stellten Bayer und Duisberg eine vierte Sulfosäure dar, welche sie δ Säure nannten. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die δ Säure von Bayer und Duisberg (*67*) kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von β Säure mit einer neuen Säure ist, welche Weinberg (*68*) im reinen Zustande kennen lehrte und welche als F Säure bezeichnet wird. Nach einem Patent von L. Cassella & Co. erhält man diese Säure durch Erhitzen der β Naphtolmonosulfosäure F (2 : 7) (vergl. S. 54) mit Ammoniak.

Die Constitution dieser Säuren verdeutlicht das nachstehende Schema, welchem wir noch die wichtigsten Disulfosäuren beifügen. Hier ist, wie bei den Naphtolen, NH_2 durch — und SO_3H durch + bezeichnet.

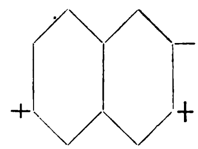


α Säure. Bad. A. u. Sodafabr. — Brönner'sche (β) Säure. — F oder δ Säure. — δ Säure oder Dahl'sche Säure.

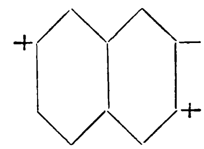
67) Bayer u. Duisberg, Ber. 20 p. 1426 — *68*) Weinberg, Ber. 20 p. 2906 u. 3353.



Amido-G Säure.



Amido-R Säure.



δ Disulfosäure.

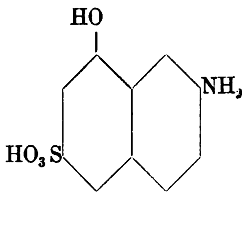
Von diesen Sulfosäuren erzeugen die β Säure und die F Säure mit Tetrazokörpern schön rothe, die α und die γ Säure dagegen werthlose gelbe Farbstoffe. Die G Disulfosäure combinirt sich nicht mit Diazokörpern.

Wie schon bemerkt, dient die β Säure zur Herstellung des Benzopurpurin B, während die F Säure mit o Tetrazoditolyl ein schwerlösliches blaustichiges Roth liefert, welches als Diaminroth 3B bekannt ist.

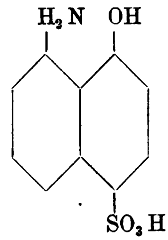
Wendet man ein Gemenge beider Säuren, z. B. die sogenannte δ Säure an, so entsteht ein sehr schöner Mischfarbstoff, welcher je ein Molekül der beiden Säuren an einem Benzolrest des Ditolyls enthält und den Hauptbestandtheil des unter dem Namen Deltapurpurin 5 B im Handel vorkommenden Produktes ausmacht.

Ueberhaupt lassen sich aus den Tetrazoverbindungen, vermöge ihrer Eigenschaft, zunächst mit der einen und erst nach längerer Zeit mit der anderen Diazogruppe zu reagiren, durch aufeinander folgende Combinationen mit zwei verschiedenen Körpern leicht gemischte Azofarbstoffe erzeugen. Durch die Herstellung solcher Mischfarbstoffe ist die Zahl der hierher gehörenden Körper eine so ausserordentlich grosse geworden, dass wir uns auch hier auf die allerwichtigsten beschränken müssen.

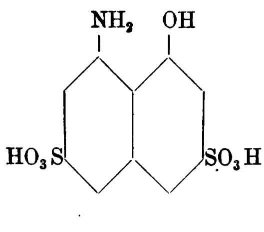
Von Bedeutung für die Benzidinfarbstoffe sind ferner die Amidonaphtolsulfosäuren. Von der grossen Zahl der dargestellten Körper dieser Klasse führen wir hier nur vier, nämlich zwei Mono- und zwei Disulfosäuren, an. Von diesen leitet sich eine, die Amido-G Säure, vom β Amido-α Naphtol 2 : 8 ab. Die übrigen sind Derivate des Peri-Amidonaphtols 1 : 8.



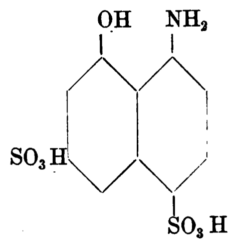
Amidonaphtolsulfosäure G.



Amidonaphtolsulfosäure S.



Amidonaphtoldisulfosäure H.



Amidonaphtoldisulfosäure K.

Die Amidonaphtolsulfosäure G erzeugt, wenn sie in alkalischer Lösung mit Benzidin, Aethoxybenzidin oder Dianisidin gekuppelt wird, schwarze Farbstoffe (Diaminschwarz). Dieselben können durch Behandlung mit salpetriger Säure in Diazoverbindungen verwandelt werden. Nimmt man die Diazotirung auf der Faser vor und bringt diese darauf in das alkalische Bad eines geeigneten Phenols oder Amins, so bilden sich wieder neue Farbstoffe und es lassen sich, je nach der Wahl des Entwicklers, die allermannigfaltigsten Nüancen erzeugen. Bei der Bildung von Diaminschwarz tritt die Azogruppe in Orthostellung zum Hydroxyl. Ganz andere Körper entstehen, wenn die Amidonaphtolsulfosäure in saurer Lösung gekuppelt wird. Es werden hier violette Farbstoffe (Diaminviolett) erhalten, welche offenbar die Azogruppe in Orthostellung zur Amidogruppe enthalten und einer weiteren Diazotirung nicht fähig sind.

Salicylsäure erzeugt mit einfachen Tetrazokörpern durchweg gelbe Nüancen, wenn sie zu je 2 Molekülen combinirt ist. Die Salicylsäurefarbstoffe sind hier sowohl direkte Baumwoll-, als auch Beizenfarbstoffe. Phenol erzeugt meistens gelbe, die Naphtolsulfosäuren (namentlich *α α* [1 : 4]) blaue Farbstoffe. Besonders schön blaue Nüancen werden durch die Amidonaphtolsulfosäuren H

und S erhalten. Phenole werden häufig nach dem Kuppeln ätherificirt und dadurch alkalibeständige Nüancen erhalten. Auch Sulfanilsäure und m Amidobenzolsulfosäure lassen sich mit Benzidin und seinen Analogen combiniren.

Unter den Diaminbasen, welche, ähnlich wie Benzidin und Tolidin, direkte Baumwollfarbstoffe erzeugen, sind zu erwähnen:

Diamidostilben $H_2\overset{4}{N}\,C_6H_4 - \overset{1}{C}H = \overset{1}{C}H - C_6H_4\overset{4}{N}H_2$

Diamidostilbendisulfosäure (symmetrisch SO_3H in 3)

Aethoxybenzidin $H_2\overset{4}{N}\,C_6H_4 \overset{1}{-} C_6H_3(O\,C_2H_5)\overset{4}{N}H_2$

Dianisidin (Dimethoxybenzidin) $H_2\overset{4}{N}(\overset{2}{C}H_3O)C_6H_3 \overset{1}{-} C_6H_3(\overset{2}{C}H_3O) - \overset{4}{N}H_2$

Diamidoazooxybenzol und seine Homologe $H_2\overset{3}{N}\,C_6H_4 - \overset{1}{N} \overset{O}{—} N - C_6H_4\overset{3}{N}H_2$

Paraphenylendiamin $H_2\overset{1}{N} - C_6H_4 - \overset{4}{N}H_2$

Diamidocarbazol $H_2\overset{4}{N} - C_6H_3 \overset{1}{-} C_6H_3\overset{4}{N}H_2$ (beide C_6H_3 über $\overset{2}{N}H$ verbunden)

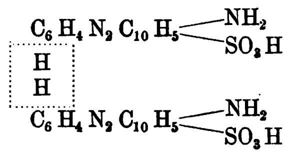
Naphtylendiamin (1 : 5)

Diamidodiphenylharnstoff $H_2N\,C_6H_4 - NH - CO - NH - C_6H_4\,NH_2$

Benzidinsulfondisulfosäure $H\,SO_3H_2N\,C_6H_2 - C_6H_2NH_2SO_3H$ (beide C_6H_2 über SO_2 verbunden)

Bei den Analogen des Benzidins scheint die Besetzung der Metastellen zu den Amidogruppen (Ortho zur Bindung) die Bildung direkter Baumwollfarbstoffe zu verhindern.

Eine sehr interessante Bildungsweise von Diphenyldiazofarbstoffen wurde von der Bad. Anilin- und Sodafabrik entdeckt. Sie beruht auf der Thatsache, dass bei Oxydation von einfachen Benzolazokörpern sich zwei Benzolreste zum Diphenyl condensiren. So treten z. B. zwei Moleküle des aus Diazobenzol und Naphtionsäure erhaltenen Azokörpers zu Congoroth zusammen:



Die Oxydation geschieht in concentrirt schwefelsaurer Lösung mit Braunstein und ähnlich wirkenden Mitteln.

Eine technische Bedeutung scheint diese Methode, der älteren gegenüber, nicht erlangt zu haben.

Nachstehend geben wir eine tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten im Handel befindlichen direkten Baumwollfarbstoffe:

Handelsname	Diazotirte Base	Combinirt mit
Congoroth	Benzidin	2 M. Naphtionsäure.
Congocorinth G . . .	Benzidin	1 „ Naphtionsäure, 1 „ α Naphtolsulfosäure (1:4).
Chrysamin G	Benzidin	2 M. Salicylsäure.
Diaminscharlach . . .	Benzidin	1 „ Phenol, 1 „ βNaphtoldisulfosäure G, am Phenol äthylirt.
Benzoorange	Benzidin	1 M. Naphtionsäure, 1 „ Salicylsäure.
Diaminechtroth . . .	Benzidin	1 „ Salicylsäure, 1 „ Amidonaphtolsulfos.G.
Diaminviolett N . . .	Benzidin	2 „ Amidonaphtolsulfosäure G (sauer gekuppelt).
Diaminschwarz R. . .	Aethoxybenzidin	2 M. Amidonaphtolsulfos.G.
Diaminschwarz BH . .	Benzidin	1 „ Amidonaphtolsulfos.H, 1 „ Amidonaphtolsulfos.G.
Naphtylamin - Diazotirtschwarz	Benzidin	1 „ Amidonaphtolsulfos. K, 1 „ Amidonaphtolsulfos.G.
Diaminbraun M . . .	Benzidin	1 „ Salicylsäure, 1 „ Amidonaphtolsulfos.G.
Diamingrün	Benzidin	1 „ Amidonaphtolsulfos.H, 1 „ Phenol. Dieses Produkt mif 1 Mol. p Nitrodiazobenzolchlorid combinirt.

Handelsname	Diazotirte Base	Combinirt mit
Benzopurpurin B . . .	Tolidin	2 M. β Naphtylamin-β Sulfosäure (2 : 6).
Benzopurpurin 4 B . .	Tolidin	2 M. Naphtionsäure.
Diaminroth 3 B . . .	Tolidin	2 „ β Naphtylaminsulfosäure F (2 : 7).
Brillantcongo R . . .	Tolidin	1 M. Naphtylamindisulfosäure R, 1 M. β Naphtylamin-β Sulfosäure (2 : 6).
Deltapurpurin	Tolidin	1 M. β Naphtylaminsulfos. F, 1 „ β Naphtylaminsulfosäure (2 : 6).
Azoblau	Tolidin	2 M. β Naphtolsulfos. (1:4).
Diaminblau 3 B . . .	Tolidin	2 „ Amidonaphtolsulfos. H.
Diaminblau BX . . .	Tolidin	1 „ Amidonaphtolsulfos. H, 1 „ β Naphtolsulfos. (1 : 4).
Toluylenorange . . .	Tolidin	2 „ m Toluylendiaminsulfosäure.
Toluylenorange G . .	Tolidin	1 M. o Cresotinsäure. 1 „ Toluylendiaminsulfos.
Diaminreinblau FF . .	Dianisidin	2 „ Amidonaphtolsulfosäure (1 : 8 : 2 : 4).
Diaminbrillantblau G .	Dianisidin	2 M. Perichlornaphtoldisulfosäure (1 : 8 : 3 : 6).
Dianilblau G	Dianisidin	2 M. Chromotropsäure.
Benzazurin G	o Dianisidin	2 „ β Naphtolsulfos. (1:4).
Brillantazurin 5 B . .	Dianisidin	2 „ Dioxynaphtalinsulfosäure S.
Hessisch Purpur . . .	Diamidostilbendisulfosäure	Naphtionsäure, β Naphtylaminsulfos. (2 : 6 oder 2 : 7) je nach der Marke.
Brillantgelb	Diamidostilbendisulfosäure	2 M. Phenol.
Chrysophenin	An einem Hydroxyl äthylirtes Brillantgelb.	
Rouge St. Denis . . .	Diamidoazoxytoluol	2 M. β Naphtolsulfos. (2:6).

Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser.

Die Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser, welche gegenwärtig in Baumwollfärberei und Kattundruck eine bedeutende Rolle spielt, wird hauptsächlich nach zwei, principiell verschiedenen Methoden ausgeführt. Die erste beruht auf der Verwendung einiger direkt ziehender Baumwollfarbstoffe, welche freie Amidogruppen enthalten. Dieselben werden aufgefärbt, durch ein salpetrige Säure enthaltendes saures Bad auf der Faser diazotirt und alsdann durch Einbringen in die Lösung eines Phenols oder Amins (α und β Naphtol, Naphtylamin etc.) ein neuer Farbstoff erzeugt. Wir haben bereits bei Gelegenheit des Diaminschwarz und der Diaminogenfarbstoffe (Seite 71) ein solches Verfahren behandelt. In ganz ähnlicher Weise benutzt man die Primulinsulfosäure (siehe „Thiazolfarbstoffe") zur Erzeugung sehr mannigfaltiger Färbungen. Diese Sulfosäure fixirt sich im alkalischen Bade mit schwach gelber Farbe auf Baumwolle. Durch Einbringen in eine saure Nitritlösung wird der Farbstoff auf der Faser diazotirt und dann in einem alkalischen Bade von Naphtol oder andern dazu geeigneten Entwicklern die gewünschte Nüance erzeugt. Die gebräuchlichen Entwickler sind die Naphtole, Naphtylamine, Amidonaphtoläther, Phenylendiamin, Amidodiphenylamin und Resorcin.

Ein anderes Verfahren beruht auf der Erzeugung eines unlöslichen Farbstoffes innerhalb der Faser. Ein solcher wird meistens mit Hilfe von β Naphtol erzeugt. Mit einer alkalischen Lösung des Letzteren wird die Faser zunächst imprägnirt und dann getrocknet. Dabei scheint das Naphtol mit der Baumwollfaser, ähnlich dem Tannin, eine lose Verbindung einzugehen. Durch Einbringen in die mit Natriumacetat oder Kreide neutralisirte Lösung eines Diazokörpers wird der Farbstoff entwickelt.

Selbstverständlich dürfen nur Diazokörper, welche unlösliche Farbstoffe bilden, also keine Sulfosäuren, angewendet werden. Es finden Verwendung:

Para- und Meta-Nitrodiazobenzol, die Diazonaphtaline und Diazoazobenzol, ferner Diazonitroanisole, Diazonaphtoläther, Benzidin, Tolidin und Dianisidin, sowie neuerdings auch ein p Amidobenzol-Azo-αNaphtylamin (Schwarz der Höchster Farbwerke).

Von diesen Basen hat das diazotirte Paranitranilin die grösste Wichtigkeit erlangt, weil es mit β Naphtol eine dem Alizarinroth

(Türkischroth) sehr ähnliche Nüance erzeugt, welche Letzterem an Echtheit wenig nachsteht. Da die Diazotirung der Base in den Färbereien mancherlei Schwierigkeiten bereitet und die Lösung der Diazoverbindung nur kurze Zeit haltbar ist, hat man sich bemüht, diesem Uebelstand durch Herstellung haltbarer Diazokörper abzuhelfen.

Zuerst wurde die von Schraube und Schmidt beobachtete Umwandlung der Diazokörper in Isodiazokörper (Nitronitrosamin) verwerthet. Diese Isodiazoverbindungen sind völlig haltbar und können beim Gebrauch durch Behandlung mit verdünnten Säuren in normale Diazokörper zurückverwandelt werden, allerdings nicht ohne Verlust. Von anderer Seite werden die schwerlöslichen Salze des Nitrodiazobenzols mit hochmolekularen Säuren, z. B. Naphtalinsulfosäure, in fester Form zur Verwendung gebracht oder die Lösung des Nitrodiazobenzolsulfats wird mit krystallwasserhaltigen Salzen, wie Alaun oder Natriumsulfat im Vacuum eingedampft, und dadurch die Explosionsfähigkeit der Verbindung aufgehoben.

Nächst dem Paranitranilin ist wohl das Dianisidin die wichtigste Base, weil sie mit β Naphtol eine blauviolette Färbung liefert, welche sich durch Zusatz von Kupfersalzen in ein indigoartiges Blau verwandeln lässt.

Metanitranilin erzeugt ein gelbstichiges Orange. Die Erzeugung der Azofarbstoffe auf der Faser hat in den letzten Jahren sehr an Umfang zugenommen, sie findet sowohl in der Färberei als in der Druckerei Verwendung und macht den übrigen Baumwollfarbstoffen starke Concurrenz.

Wie Prudhomme zuerst beobachtete, gehen die Azokörper des β Naphtols bei der Behandlung mit Natriumbisulfit in eine labile lösliche Sulfosäure über. Man hat diese Thatsache zur Fixirung unlöslicher Azokörper bezw. ihrer Thonerdelacke auf der Faser benutzt. So wurden von den Höchster Farbwerken rothe Azofarbstoffe aus β Naphtol und Dichlordiazophenol sowie aus Ersterem und Diamidophenolsulfon unter dem Namen „Azarin" in den Handel gebracht. Die Bisulfitverbindung wurde mit Thonerde aufgedruckt und gedämpft, wobei sich unter Spaltung der Sulfosäure der Thonerdelack des Azokörpers auf der Faser fixirte. Die Azarine finden gegenwärtig keine Verwendung mehr.

III. Hydrazon- und Pyrazolonfarbstoffe.

Das Phenylhydrazin reagirt auf die meisten Körper, welche die Gruppe CO enthalten, in der Weise, dass das Sauerstoffatom mit zwei an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatomen ausgeschieden wird und dafür der Rest des Phenylhydrazins eintritt.

Offenbar sind es hier die zwei Wasserstoffatome der Amidogruppe, welche austreten, und die Hydrazone enthalten deshalb den Rest $C = N - NHC_6H_5$.

Die Thatsache, dass die Hydrazone einiger aromatischen Chinone mit den aus Phenolen und Diazoverbindungen entstehenden Oxyazoverbindungen identisch sind, lässt auf nahe Beziehungen zwischen Azokörpern und Hydrazonen schliessen.

So ist z. B. das Einwirkungsprodukt von Phenylhydrazin auf αNaphtochinon mit dem aus αNaphtol und Diazobenzol erhaltenen Benzolazo-αNaphtol identisch, während demselben nach ersterer Bildung die Formel:

$$C_6H_5 - \overset{H}{N} - N = C_{10}H_6 = O,$$

nach Letzterer die Formel:

$$C_6H_5 - N = N - C_{10}H_6OH$$

zukommen sollte.

Wenn wir demnach die Hydrazone aromatischer Chinone als Azokörper behandeln und nach den Bildungsweisen derselben darstellen können, so setzt uns wieder die Reaktion des Phenylhydrazins in den Stand, zu den Hydrazonen fetter Ketone zu gelangen, welche durch die Azoreaktion nicht oder nur schwierig zu erhalten sind. Auch diese zeigen mit den Azokörpern viel Verwandtschaft. Sie werden wie diese durch Reduktion in Amidokörper gespalten und zeigen die den einfachsten Repräsentanten dieser Klasse eigene gelbe Farbe.

Bis jetzt hat aber keiner dieser Farbstoffe eine technische Bedeutung erlangt, weil ihr Färbevermögen zu gering ist. Der einzige wichtige Körper, welcher früher hierher gezählt wurde, das Tartrazin, ist nach neueren Untersuchungen von Anschütz (*1*) kein Hydrazon, sondern ein Pyrazolon.

In der Färberei haben nur die Einwirkungsprodukte von aromatischen Hydrazinen auf Dioxyweinsäure, die Tartrazine, Verwendung gefunden.

Tartrazin (*2*).

Dieser Farbstoff wird durch Einwirkung von Phenylhydrazinsulfosäure auf Dioxyweinsäure dargestellt.

Diese Säure, welcher im wasserhaltigen Zustande die Formel:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C(OH)_2 \\ | \\ C(OH)_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

zukommt, muss als Hydrat der Ketonsäure:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array}$$

aufgefasst werden.

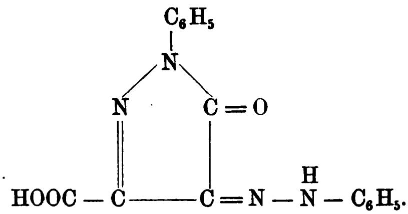
In erster Phase reagirt wohl die Phenylhydrazinsulfosäure auf die Dioxyweinsäure unter Bildung des Dihydrazons:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C = N - NHC_6H_4SO_3H \\ | \\ C = N - NHC_6H_4SO_3H \\ | \\ COOH. \end{array}$$

In zweiter Phase findet aber unter Wasseraustritt zwischen einer Carbonyl- und einer Hydrazingruppe die Schliessung des Pyrazolonringes statt und dem Tartrazin muss die nachstehende Constitution zukommen:

---

1) Anschütz, Annal. 294, p. 219. — *2*) D.R.P. 43294 Ziegler u. Locher, Ber. 20 p. 834.

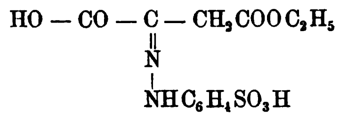


Die Darstellung des Farbstoffes geschieht einfach durch Erhitzen der beiden Componenten in angesäuerter Lösung.

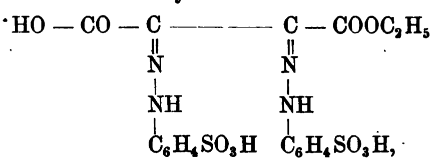
Eine andere Methode zur Darstellung des Tartrazins benutzt als Ausgangsmaterial den Oxalessigester:

$$HO - CO - CO\,CH_2COO\,C_2H_5.$$

Derselbe wird zunächst durch Phenylhydrazinsulfosäure in das entsprechende Hydrazon:



übergeführt, dieses geht unter Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure zunächst in das Dihydrazon:



über, welches nichts anderes ist als der Aethylester des Dioxyweinsäure-Dihydrazon und beim Verseifen in Tartrazin übergeht.

Das Tartrazin bildet in Form des Natriumsalzes ein schön orangegelbes krystallinisches Pulver.

Auf der thierischen Faser erzeugt es im sauren Bade ein schönes Goldgelb, welches namentlich wegen seiner grossen Lichtbeständigkeit und Walkechtheit geschätzt wird. Es findet hauptsächlich in der Wollfärberei Verwendung.

Das Tartrazin färbt auch metallische Beizen (namentlich Chrombeize) an. Diese Eigenschaft kommt noch mehr bei einem aus Hydrazinbenzoësäure dargestellten Produkt zur Geltung. Auch nitrirte Tartrazine finden als Beizenfarbstoffe Verwendung.

IV. Azomethine und Stilbenfarbstoffe.

Mit dem Namen Azomethine lässt sich passend eine Klasse von Farbstoffen bezeichnen, welche bis jetzt nur ein rein theoretisches Interesse besitzen. Dieselben können als Azokörper bezeichnet werden, in denen das eine Stickstoffatom durch die dreiwerthige Methingruppe $\equiv CH$ ersetzt ist, als Chromophor fungirt hier also der Rest $-\overset{H}{C}=N-$ und die Grundsubstanzen (Chromogene) dieser Verbindungen sind nichts anderes als die Benzilidenverbindungen aromatischer Amine

$$\underset{\text{Azobenzol}}{C_6H_5-N=N-C_6H_5} \qquad \underset{\text{Benzilidenanilin.}}{C_6H_5-\overset{H}{C}=N-C_6H_5}$$

Während Benzilidenanilin nur schwach gelb gefärbt ist, tritt der Farbstoffcharakter beim Eintritt auxochromer Gruppen, namentlich der Amidogruppe, deutlich hervor und es entstehen Farbstoffe, welche in ihrem Verhalten viel Aehnlichkeit mit dem Amidoazobenzol besitzen. Der erste Repräsentant dieser Gruppe wurde von Möhlan durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Dimethylanilin in salzsaurer Lösung dargestellt und mit dem Namen Rubifuscin bezeichnet (*1*).

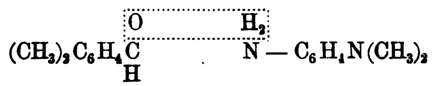
Diesem Körper kommt die folgende Constitution zu:

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-\overset{H}{C}=NC_6H_4N(CH_3)_2.$$

Die Bildung des Körpers wird durch den Umstand erklärt, dass ein Theil des Nitrosodimethylanilins unter Bildung von Formaldehyd zersetzt wird und dieser die betreffende Gruppe CH liefert. Nach Rudolf bildet sich derselbe Körper durch Einwir-

1) Möhlau, Ber. 16 p. 3081; Ber. 19 p. 2010.

kung von pDimethylamidobenzaldehyd auf Dimethylparaphenylendiamin nach dem Schema:

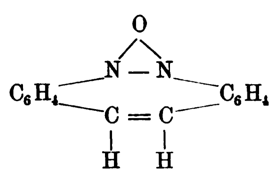


Das Rubifuscin ist im freien Zustande gelb gefärbt, mit Säuren bildet es, ähnlich dem Amidoazobenzol, rothe labile Salze.

Azoxystilben — Dinitrosostilben.

Hier möge eine eigenthümliche Farbstoffklasse Platz finden, deren Repräsentanten früher bei den Azokörpern behandelt wurden.

Behandelt man Paranitrotoluol-Orthosulfosäure $(\overset{1}{CH_3}.\overset{2}{SO_3H}.\overset{4}{NO_2})$ mit Alkalilauge, so entstehen je nach Zeitdauer der Einwirkung und Concentration der Lauge, verschiedene Farbstoffe. Der eine derselben wurde von Bender und Schultz als Sulfosäure des Azoxystilbens:



(*2*, *3*)

bezeichnet und bildet sich hauptsächlich bei Anwendung verdünnter Natronlauge. Als Farbstoff ist er unter dem Namen Sonnengelb und Mikadogelb zur Verwendung gekommen. Führt man dieselbe Reaktion mit concentrirter Natronlauge, so entsteht ein von ersterem verschiedener Farbstoff (*4*), welcher von der Firma Kalle unter dem Namen Direktgelb in den Handel gebracht wird. Nach Fischer und Hepp bildet sich bei dieser Reaktion eine Dinitrosostilbendisulfosäure (*5*). Beide Farbstoffe fixiren sich auf ungebeizter Baumwolle, ersterer mit etwas bräunlicher, letzterer mit rein gelber Farbe. Beide Körper werden durch Reduktion in Diamidostilbensulfosäure übergeführt. Augenscheinlich sind

2) D.P. 38735 v. 29. I. 86; Friedl. p. 510 — *3*) Bender u. Schultz, Ber. 19 p. 3234 — *4*) D. P. 79241 — *5*) Fischer u. Hepp, Ber. 26 p. 223.

diese Körper den Azomethinen und Azofarbstoffen in sofern zur Seite zu stellen, als hier die Azogruppe vollständig durch die Gruppe $-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-$, den Aethylenrest, ersetzt ist. Dass diese hier wirklich als Chromophor der Farbstoffe betrachtet werden muss, ist kaum zweifelhaft, denn durch die Gegenwart der Nitroso- oder Azoxygruppe allein lassen sich die Farbstoffeigenschaften der Körper kaum erklären.

V. Oxychinone und Chinonoxime.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, zählen die Chinone, gleichviel ob die Chinongruppe in denselben die Ortho- oder die Parastellung einnimmt, zu den vorzüglichsten Chromogenen, welche durch Eintritt auxochromer Gruppen leicht in wirkliche Farbstoffe übergeführt werden. Da die Chinongruppe zu den säurebildenden Chromophoren gehört und einer eintretenden Hydroxylgruppe stark saure Eigenschaften verleiht, so tritt der Farbstoffcharakter namentlich bei den Oxychinonen stark zu Tage.

Sämmtliche Oxychinone sind gefärbt, bilden noch stärker gefärbte Salze und fixiren sich meist direkt auf der thierischen Faser, aber die so erhaltenen Färbungen sind schwach und für die Färbereipraxis ohne Bedeutung.

Die wahre Farbstoffnatur kommt erst in den Verbindungen einer Anzahl dieser Körper mit gewissen Metalloxyden zum Vorschein, mit anderen Worten, die Oxychinone gehören zu den Beizenfarbstoffen und zeichnen sich durch die Eigenschaft aus, schön gefärbte, auf der Faser haftende Lacke zu bilden.

Es hat sich die interessante Thatsache herausgestellt, dass nur solchen Oxychinonen diese Eigenschaft zukommt, welche mindestens ein Hydroxyl in benachbarter Stellung zum Chinonsauerstoff enthalten, dass im Allgemeinen aber die Gegenwart zweier, gleichzeitig zu einander in Orthostellung befindlicher Hydroxyle nöthig ist (*1*, *2*).

Alle übrigen Oxychinone bilden zwar gefärbte und häufig unlösliche Metallsalze, doch geht Letzteren die Eigenschaft, auf der Faser zu haften, völlig ab.

---

1) Fitz, Ber. 8 p. 631 — *2*) v. Kostanecki, Ber. 20 p. 3133.

Alle Oxychinone der Benzolreihe enthalten mindestens ein Hydroxyl neben dem Chinonsauerstoff, und allen kommt, soweit sie untersucht sind, in stärkerem oder geringerem Maasse die Eigenschaft des Beizenfärbens zu. Das Tetroxychinon, die Rhodizonsäure (Dioxydichinoyl) und die Nitranilsäure (Dinitrodioxychinon) zeigen diese Eigenschaft in hohem Maasse, während sie bei dem Dioxychinon, sowie bei der Chlor- und Bromanilsäure nur schwach hervortritt.

Das Färbevermögen dieser Körper ist jedoch nur ein geringes und erst in der Naphtalinreihe finden wir in dem Naphtazarin, einem Dioxychinon, einen Beizenfarbstoff von genügender Intensität und Beständigkeit. In ihrem Verhalten den Oxychinonen nahestehend sind die Chinonoxime. Hier zeigen nur die von den Orthochinonen sich ableitenden Körper dieser Klasse die Eigenschaft des Beizenfärbens.

Wird in einem Orthochinon das eine oder beide Chinonsauerstoffatome durch die Isonitrosogruppe NOH vertreten, so entstehen die Mono- oder Dioxime.

Beide zeigen die Eigenschaft, sich auf metallischen Beizen, namentlich auf Eisen- oder Kobaltoxyd zu fixiren. Am meisten ist dieselbe jedoch bei den Monoximen ausgeprägt, und die Letzteren haben deshalb seit einiger Zeit in der Färberei Verwendung gefunden.

Naphtazarin (Dioxynaphtochinon) (3).

$C_{10}H_4O_2(OH)_2$.

Dieser Körper wurde im Jahre 1861 von Roussin dargestellt und zuerst für Alizarin gehalten. Zur damaligen Zeit galt das Alizarin für ein Derivat des Naphtalins und Roussin bemühte sich, es aus diesem Kohlenwasserstoff darzustellen. Das Napthazarin entsteht durch Erhitzen des αDinitronaphtalins mit concentrirter Schwefelsäure und Eintragen von Zinkstücken in die erhitzte Lösung.

Es bildet sich auch beim blossen Erhitzen des Dinitronaphtalins mit concentrirter Schwefelsäure. Zu seiner technischen Darstellung erhitzt man diesen Körper mit einer Lösung von Schwefel

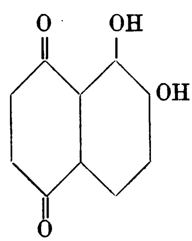
3) Roussin, Jahresber. 1861 p. 955 — Aguiar u. Baeyer, Ber. 4 p. 251.

in rauchender Schwefelsäure (Schwefelsesquioxyd), eine Methode, die, obwohl schon seit langer Zeit ausgeübt, viel später durch eine Patentanmeldung bekannt geworden ist.

Das Naphtazarin bildet im sublimirten Zustande braune, cantharidenglänzende Nadeln, welche sich wenig in Wasser, leicht mit rother Farbe in Alkohol und Eisessig lösen. In Alkalien löst es sich mit blauer, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe. Mit Natriumbisulfit geht es eine in Wasser leicht lösliche Verbindung ein. Das Naphtazarin gehört zu den vorzüglichen Beizenfarbstoffen. Es fixirt sich auf Thonerde mit violetter, auf Chromoxyd mit violettschwarzer Farbe und erzeugt in genügender Stärke auf gechromter Wolle gefärbt, ein tiefes Schwarz.

Das Naphtazarin findet hauptsächlich in Form seiner Bisulfitverbindung Verwendung und wird unter dem Namen „Alizarinschwarz“ sowohl in der Wollfärberei, als im Zeugdruck benutzt. Ein Anilid des Naphtazarins kommt in Form seiner Bisulfitverbindung unter dem Namen Alizarinschwarz S.R.A. zur Verwendung (*3b*).

Nach Untersuchungen von Schunck (*3a*) ist das Naphtazarin das Orthodihydroxylderivat des *α*Naphtochinons von der Constitution:



demnach das Analogon des Alizarins in der Naphtalinreihe.

Anthrachinonfarbstoffe.

Während das Anthrachinon selbst nur schwach gelblich gefärbt ist, besitzen alle Hydroxylderivate desselben eine mehr oder weniger ausgesprochene orangegelbe bis rothe Färbung. Die

---

3a) Schunck u. Marchlewski, Ber. 27 p. 3462. Zincke u. Schmidt, Annal. 286 p. 27 — *3b*) Witt, Ausstellungsbericht 1900.

Lösungen ihrer Alkalisalze sind meist roth oder violett gefärbt. Obwohl einige derselben an und für sich Verwandtschaft zur thierischen Faser zeigen und sich nach Art der Säurefarbstoffe darauf fixiren, besitzt diese Färbung doch keinen praktischen Werth.

Die Verwendbarkeit der Anthrachinonfarbstoffe beruht einzig und allein auf der Eigenschaft, sich mit Metalloxyden zu unlöslichen, auf der Faser haftenden Lacken zu vereinigen, deren Färbung je nach der Natur der Metalle erheblich variirt.

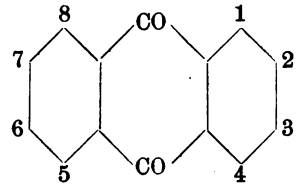
Man kann demnach die Metallverbindungen dieser Körper als ebensoviele verschiedene Farbstoffe betrachten. Wir bezeichnen alle Farbstoffe dieser Kategorie als Beizenfarbstoffe.

Von den zahlreichen hydroxylirten Anthrachinonen zeigen nur diejenigen diese Eigenschaft, welche zwei Hydroxylgruppen in der Stellung 1 : 2 zu einer Carbonylgruppe des Anthrachinons enthalten. Mit anderen Worten: das Alizarin und seine Derivate. Da die übrigen Anthrachinonderivate sehr zahlreich sind, müssen wir uns hier auf die technisch wichtigen Körper beschränken.

Die Anthrachinonfarbstoffe gehören zu den wichtigsten Produkten der Farbenindustrie. Während sich ihre Verwendung vor kurzem noch auf den Kattundruck und die Baumwollfärberei beschränkte, consumirt zur Zeit wohl die Echtwollfärberei die grössere Menge dieser Farbstoffe. Die damit erhaltenen Färbungen übertreffen, speciell bei Anwendung von Chrombeize, alles Andere, namentlich die früher angewandten natürlichen Farbstoffe, an Walk- und Lichtechtheit.

Zur Bezeichnung der Stellungsisomerie im Anthracen sind verschiedene Wege eingeschlagen. Man benutzt häufig die beim Naphtalin früher übliche Bezeichnung α und β für die Wasserstoffatome der beiden äusseren Benzolkerne, während die des mittleren mit γ bezeichnet werden.

Ferner ist es üblich, die Stellung der mittleren Kohlenstoffatome in jedem Seitenring mit den Ziffern 1 und 2 zu bezeichnen und dann von links nach rechts weiter zu zählen. Da wir es hier nur mit dem Anthrachinon und seinen Derivaten zu thun haben, so scheint es einfacher, die mittleren Kohlenstoffatome ganz unberücksichtigt zu lassen und von diesen ab die in Frage kommenden Stellen wie beim Naphtalin mit den Ziffern 1—8 zu bezeichnen. Das nachstehende Schema wird dieses erläutern:



Bei den Anthracenderivaten wären die mittleren Kohlenstoffatome als 9 und 10 zu bezeichnen.

Alizarin.

$C_{14}H_8O_4$ (*5*, *6*).

Das Alizarin ist einer der wenigen in der Natur vorkommenden Farbstoffe, welche auf synthetischem Wege dargestellt wurden, und vielleicht der einzige, dessen künstliche Darstellung praktische Verwendung findet. Es findet sich, meist nicht frei, sondern in Form eines Glucosids, der Ruberythrinsäure $C_{26}H_{28}O_{14}$ (*4*, *5*), im Krapp (der Wurzel von Rubia tinctorum), sowie in einigen anderen Pflanzen.

Die Ruberythrinsäure spaltet sich beim Kochen mit Säuren, sowie durch Gährung, in Glucose und Alizarin:

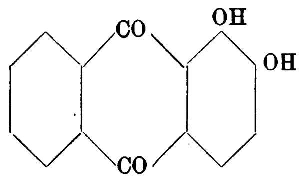
$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2\,H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Das Alizarin bildet im krystallisirten Zustande rothbraune Nadeln, welche in Wasser fast unlöslich sind, sich spärlich in Alkohol, leichter in heissem Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Glycerin lösen. Es schmilzt bei 289—290° und sublimirt bei höherer Temperatur in schön rothen langen Nadeln. In Alkalilauge ist es mit violetter Farbe löslich. Kohlensäure fällt aus dieser Lösung meist die schwerlöslichen sauren Salze. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Phtalsäure, beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen. Mit Thonerde, Chrom, Baryum, Calcium, Eisen, sowie mit den meisten Erd- und Schwermetallen bildet das Alizarin sehr charakteristisch gefärbte unlösliche Lacke. Der rothe Thonerdelack, der schwärzlich violette Eisenlack, sowie der braunviolette Chromlack sind allein für die Färberei von Wichtigkeit.

---

4) Rochleder, Annal. 80 p. 324 — *5*) Schunck, Annal. 66 p. 176; Jahresb. 1855 p. 666 — *6*) Gräbe u. Liebermann, Annal. Spl. 7, 300; Ber. p. 14, 332, 505; 3 p. 359.

Das Alizarin enthält die beiden Hydroxylgruppen in benachbarter Stellung zu einer Carbonylgruppe des Anthrachinons, seine Constitution entspricht demnach der nachstehenden Formel (*7*):



Die Hydroxylwasserstoffe des Alizarins lassen sich durch Alkohol und Säureradikale vertreten. Man erhält die Alkylderivate am einfachsten durch Erhitzen des Alizarins mit den betreffenden Jodiden bei Gegenwart von Alkalihydrat. Es sind auf diesem Wege sowohl Mono- als Biderivate dargestellt worden (*8*, *9*).

Essigsäureanhydrid bildet ein bei 160° schmelzendes Diacetylderivat (*10*). Bei Einwirkung von Chlor entsteht Monochloralizarin, bei Einwirkung von Antimonpentachlorid Dichlor- (*11*) und schliesslich Tetrachloralizarin. Auch die entsprechenden Bromderivate sind dargestellt worden (*11*, *12*, *13*).

Beim Erhitzen mit Ammoniak im geschlossenen Rohr entstehen zwei isomere Alizarinamide (Oxyamidoanthrachinone $C_{14}H_6O_2 . OH . NH_2$). In vorwiegender Menge bildet sich die Metaamidoverbindung neben kleinen Mengen des Orthokörpers.

Künstlich ist es durch Schmelzen des Bibromanthrachinons, des Nitroanthrachinons und der Anthrachinonsulfosäure mit Kali oder Natron, ausserdem noch durch Condensation von Phtalsäure mit Brenzcatechin (*7*), sowie durch Reduktion der Rufigallussäure (*16*) dargestellt worden. Nur die Darstellung aus dem Anthrachinon hat technische Verwendung gefunden und hat im Laufe der letzten Decennien die Anwendung des Krapps in der Färberei fast verschwinden gemacht.

Die künstliche Darstellung des Alizarins wurde zuerst im Jahre 1869 von Gräbe und Liebermann ausgeführt.

---

7) Baeyer u. Caro, Ber. 7 p. 972 — *8*) Schunck, Jahresb. 1874 p. 446 — *9*) Schützenberger, Farbstoffe (Berlin 1870) 2, 114 — *10*) Baeyer, Ber. 9 p. 1232 — *11*) Diehl, Ber. 11 p. 187 — *12*) Perkin, Jahresb. 1874 p. 485 — *13*) Stenhouse, Annal. 130 p. 343 — *14*) Baeyer u. Caro, Ber. 7 p. 972 — *15*) Gräbe u. Liebermann, Annal. 160 p. 144 — *16*) Widman, Ber. 9 p. 856.

Nachdem diese Chemiker schon früher die Bildung von Anthracen aus dem natürlichen Alizarin beim Glühen desselben mit Zinkstaub beobachtet und dadurch diesen Körper als Derivat des Anthracens erkannt hatten, bemühten sie sich, umgekehrt das Alizarin aus dem Anthracen darzustellen. Sie erreichten dieses Ziel durch Schmelzen des Bibromanthrachinons mit Kali.

Noch in demselben Jahre entdeckten Gräbe und Liebermann im Verein mit Caro (*17*) die Bildung des Alizarins beim Verschmelzen der Anthrachinonsulfosäure mit Kali. Dieses Verfahren der Alizarindarstellung, welches im Princip das noch heute gebräuchliche ist, wurde fast gleichzeitig von H. Perkin (*18*) entdeckt.

Andere für die Darstellung des Körpers vorgeschlagene Methoden, z. B. Schmelzen von Bichloranthrachinon oder Nitroanthrachinon (*19*) mit Kali, haben keine praktische Bedeutung erlangt.

Lange Zeit war man der Ansicht, dass es die Anthrachinondisulfosäure sei, welche beim Verschmelzen in Alizarin übergehe. Diese Ansicht beruhte auf einem Irrthum, denn allein die Monosulfosäure (wohl hauptsächlich die βSäure) bildet Alizarin, während die Disulfosäuren Isopurpurin und Flavopurpurin liefern. Es soll diese Thatsache bereits im Jahre 1871 einzelnen Technikern bekannt gewesen sein, doch gelangte sie erst im Jahre 1876 durch Perkin (*20*) an die Oeffentlichkeit.

Der Alizarinbildungsprocess aus der Anthrachinonsulfosäure scheint kein einheitlicher zu sein. Einerseits bildet sich zunächst Oxyanthrachinon, welches sich in der alkalischen Schmelze mit grosser Leichtigkeit zu Alizarin oxydirt. Andrerseits wird aber auch Oxyanthrachinonsulfosäure gebildet, welche ihre Sulfogruppe gegen Hydroxyl austauscht. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese verschiedenen Processe durch die Gegenwart der beiden isomeren Anthrachinonsulfosäuren veranlasst werden.

Für die Gewinnung des Alizarins im Grossen wird zunächst ein möglichst reines Anthrachinon hergestellt. Zur Darstellung desselben oxydirt man allgemein das Anthracen mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure. Man wendet meist

---

17) Engl. Pat. 1936 v. 25. Juni 1869 — *18*) Perkin, Engl. Pat. 1948 v. 26. Juni 1869 — *19*) Meister Lucius u. Brüning, Jahresb. 1873 p. 1122 — *20*) Perkin, Ber. 9 p. 281.

50procentiges Anthracen an, welches durch Sublimation mit überhitztem Wasserdampf in ein zartes Pulver übergeführt wurde.

Die Oxydation geschieht in verbleiten Holzgefässen, in welchen das Gemisch durch direkten Dampf erhitzt werden kann. Wurde möglichst reines Anthracen und ein nicht zu concentrirtes Oxydationsgemisch angewandt, so scheidet sich das Anthrachinon in Form eines zarten grauen Pulvers aus, welches durch Waschen von den anhängenden Salzen befreit wird. Man löst das getrocknete Rohantrachinon in concentrirter Schwefelsäure und erhält dasselbe durch Fällen mit Wasser in reinerem Zustande. Durch Sublimation mit überhitztem Wasserdampf wird es weiter gereinigt.

Um es in die Monosulfosäure zu verwandeln, muss es mit ziemlich starker rauchender Schwefelsäure (von 30—40 % Anhydridgehalt) bei möglichst niedriger Temperatur behandelt werden.

Es scheint hier hauptsächlich die βSäure zu entstehen, während die αSäure jedenfalls nur in kleinen Mengen gebildet wird.

Die Monosulfosäure lässt sich von den gleichzeitig gebildeten Disulfosäuren durch partielle Krystallisation der Natronsalze trennen. Beim theilweisen Sättigen des Säuregemisches mit Soda scheidet sich das monosulfosaure Natronsalz zuerst aus. Gegenwärtig ist das Verfahren der Sulfonirung derart ausgebildet, dass man vorwiegend Monosulfosäure neben wenig Disulfosäure zu erzeugen im Stande ist.

Wie bereits oben bemerkt, findet im Schmelzprocess einerseits eine Substitution der Sulfogruppe durch Hydroxyl, andrerseits eine direkte Oxydation statt.

Diese Oxydation wurde bei den älteren Alizarinprocessen durch den Luftsauerstoff bewirkt und geschah, wenn der Zutritt desselben ungenügend war, stets auf Kosten eines Theils der Substanz. Man bemühte sich deshalb, der Schmelze eine möglichst grosse Oberfläche zu geben und nahm den Schmelzprocess in möglichst flachen Gefässen vor.

Seit etwa zwanzig Jahren ist dieses Verfahren verlassen. Man ersetzt jetzt die Wirkung der atmosphärischen Luft durch Hinzufügung eines Oxydationsmittels (Kaliumchlorat) und nimmt die Schmelze in geschlossenen Druckgefässen vor. Das Schmelzen unter Druck hat ausserdem den Vortheil, dass man die Temperatur beliebig reguliren kann, selbst wenn die Schmelze stark wasserhaltig

ist, während dieselbe in offenen Gefässen eine grössere Concentration besitzen müsste, um die nöthige Temperatur zu erreichen.

Man bringt in einen mit Rührer versehenen horizontalen cylindrischen Eisenkessel 1 Theil anthrachinonmonosulfosaures Natron mit ca. 3 Theilen Natronhydrat, fügt eine gewisse Menge Wasser und chlorsaures Kali hinzu und erhitzt längere Zeit auf 180 bis 200°.

Die Schmelze wird darauf in Wasser gelöst und das Alizarin durch Zersetzen der entstandenen Natriumverbindung mit Salzsäure gefällt. Man wäscht dasselbe gut aus und bringt es in Form einer 10- bis 20procentigen Paste in den Handel. Zur Beurtheilung des Werthes der Handelswaare bestimmt man den Trocken- und Aschengehalt und nimmt schliesslich eine Probefärbung damit vor.

Man unterscheidet blaustichiges und gelbstichiges Alizarin. Während ersteres ziemlich reines Alizarin ist, enthält letzteres die beiden Trioxyanthrachinone: Isopurpurin und Flavopurpurin. Das Alizarin fixirt sich zwar direkt auf Wolle, diese Färbung besitzt jedoch einen schwachen gelbrothen Ton, wie er den Lösungen des freien Alizarins eigen ist. Für die Färberei ist dieselbe ohne Werth, und das Alizarin kommt hier nur in Form seiner lebhaft gefärbten Lacke, namentlich des Thonerde- und Eisenlacks zur Verwendung.

Je nach der Natur der Metalle, welche als Beizen dienen, erzeugt das Alizarin ganz verschiedene Töne. In der Baumwollfärberei und Druckerei benutzt man fast ausschliesslich den schön rothen Thonerdelack und den schwärzlich violetten Eisenlack, welch letzterer bei genügender Intensität fast schwarz erscheint.

Auf Wolle findet ebenfalls der Thonerdelack, aber auch der violettbraune Chromlack Verwendung.

Um Alizarin auf Baumwolle zu färben, wird diese mit den betreffenden Metalloxyden imprägnirt. Man suspendirt das Alizarin möglichst fein in Wasser und erhitzt das Bad mit dem hineingebrachten Stoff allmählich bis zum Sieden. Obwohl das Alizarin in Wasser nur spurenweise löslich ist, genügt diese Löslichkeit doch, um die Vereinigung desselben mit dem auf der Faser haftenden Metalloxyd zu vermitteln. Für die Probefärbung mit Alizarin findet man Kattunmuster im Handel, auf welche Streifen von Thonerde, Eisenoxyd, sowie einem Gemenge beider, in verschiedener Intensität aufgedruckt sind. In einem Alizarinbade erhält man auf einem solchen Stoff gleichzeitig verschiedene Nüancen.

Für den Zeugdruck wird die Alizarinpaste mit Aluminium- oder Eisenacetat und freier Essigsäure gemischt und aufgedruckt. Die Lackbildung geht alsdann erst bei dem nachfolgenden Dämpfen, welches die Acetate zersetzt, vor sich.

In der Alizarinfärberei werden eine grosse Anzahl von oft rein empirischen Handgriffen benutzt, namentlich in der Türkischrothfärberei. Man erhält z. B. lebhaft scharlachrothe Töne (Türkischroth) auf Thonerdebeize nur mit Hilfe von Oelbeizen. Diese wurden früher in Form eines sehr sauren Olivenöls (Tournantöl) angewendet. Heut zu Tage benutzt man ausschliesslich das unter dem Namen Türkischrothöl in den Handel kommende ricinusölsaure Ammoniak. Man erhält dieses Produkt durch Behandeln des Ricinusöls mit Schwefelsäure und Neutralisiren der ausgeschiedenen Oelsäure mit Ammoniak.

Vermuthlich geht die Thonerde Doppelverbindungen ein, welche einerseits Fettsäuren, andrerseits Alizarin enthalten, und denen eine lebhafter rothe Farbe zukommt, als den reinen Alizarinlacken. Die Türkischrothfärberei ist ein sehr complicirter Process, bei welchem Kuhkothbäder und ähnliche Manipulationen von bis jetzt noch nicht völlig aufgeklärter Wirkung zur Anwendung kommen.

Die Praxis hat gelehrt, dass der schön rothe Thonerdelack des Alizarins auf Baumwolle gar nicht zu Stande kommt, wenn kalkfreies Wasser zum Färben verwendet wird. Eine Untersuchung dieses Lackes zeigt auch stets einen erheblichen Kalkgehalt, so dass hier wohl stets die Existenz gemischter Lacke angenommen werden muss. Ebenso hat sich herausgestellt, dass statt des reinen Chromlackes vortheilhaft ein Chrom-Magnesiumlack benutzt werden kann. Wenigstens gilt dieses für die Baumwollfärberei.

Wolle wird für die Alizarinfärberei ebenfalls mit Thonerde gebeizt. Man erreicht dieses meist durch Ansieden in einem Bad von Alaun und Weinstein.

Die Chrombeize erzeugt man durch Kochen der Wolle mit Kaliumbichromat und Weinstein.

Die mit Alizarin erzeugten Färbungen zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus. Sie widerstehen sowohl der Seife, als der Behandlung mit Chlorkalk und sind fast unempfindlich gegen das Licht.

Alizarinsulfosäure (Alizarin S.).

Alizarinsulfosäure bildet sich bei vorsichtiger Behandlung von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure. Dieselbe findet starke Verwendung in der Wollfärberei, hauptsächlich auf Aluminium-Weinsteinbeize und auf Chrom.

Andere Alizarinsulfosäuren entstehen durch partielles Verschmelzen der Anthrachinondisulfosäuren mit Alkali.

Nitroalizarin (*21, 22*).

$C_{14}H_7(NO_2)O_4$.

Hauptsächlich die βVerbindung (von der Stellung $OH.OH.NO_2 = 1:2:3$) ist von technischer Bedeutung. Sie entsteht durch Behandlung des Alizarins (in Ligroin oder Nitrobenzol suspendirt) mit Untersalpetersäure oder Salpetersäure, sowie durch vorsichtiges Nitriren des Alizarins mit Salpetersäure in Eisessiglösung.

Das reine β Nitroalizarin bildet orangegelbe, bei 244° unter Zersetzung schmelzende Nadeln (*22*). Es sublimirt unter theilweiser Zersetzung in gelben Blättchen. Löslich in Benzol und Eisessig. In Alkalilauge löst es sich mit purpurrother Farbe. Der violette Kalklack wird durch Kohlensäure nicht zerlegt (Unterschied vom Alizarin). Es bildet ein bei 218° schmelzendes Diacetat (*22*).

Die αVerbindung entsteht vorwiegend, wenn Alizarin in schwefelsaurer Lösung mit Salpetersäure behandelt wird. Ausserdem erhält man sie beim Nitriren des Diacetylalizarins.

Das βNitroalizarin erzeugt auf Thonerdebeize Orange, auf Eisenbeize ein rothes Violett.

Es findet unter dem Namen „Alizarinorange“ Verwendung in Färberei und Druckerei und kommt als Paste in den Handel.

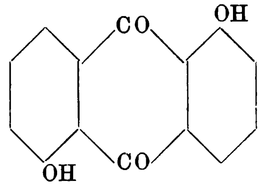
Hauptsächlich aber dient es zur Herstellung des Alizarinblaus (siehe unten).

Amidoalizarin $C_{14}H_7O_4NH_2$. Die βVerbindung wird durch Reduktion des Nitroalizarins mit Schwefelalkali erhalten. Sie dient zur Darstellung des Alizarinblaus, kommt aber auch unter dem Namen „Alizarinmarron“ als Beizenfarbstoff zur Verwendung.

Von den übrigen sehr zahlreichen Dioxyanthrachinonen verdienen noch das Anthrarufin und das Chinizarin Erwähnung, weil

21) Rosenstiehl, Bullet. de la Soc. chim. 26 p. 63 — *22*) Schunck u. Römer, Ber. 12 p. 584.

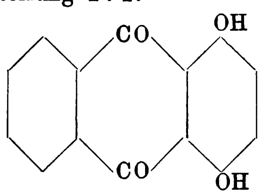
sie als Ausgangsmaterial für wichtige Anthracenfarbstoffe dienen. Dem Anthrachryson kommt die Constitution:



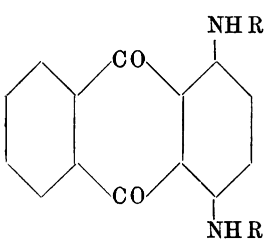
Anthrarufin.

zu, und es ist vermöge der Stellung seiner Hydroxyle als Beizenfarbstoff nicht geeignet. Es lässt sich jedoch in beizenfärbende Tri- und Tetraoxyanthrachinone überführen. Ein von der Firma Bayer in Elberfeld unter dem Namen „Alizarinsaphirol B" in den Handel gebrachter Farbstoff scheint eine Diamido-Anthrarufindisulfosäure zu sein. Dieses Produkt ist kein Beizenfarbstoff, sondern färbt Wolle in saurem Bade direkt schön blau. Anthrarufin entsteht durch Condensation von m Oxybenzoësäure. Technisch wird es vermuthlich aus dem Dinitroanthrachinon (1 : 5) dargestellt.

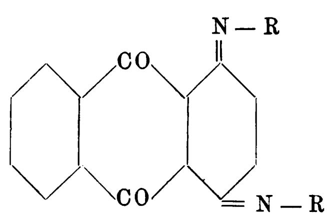
Das zweite neuerdings technisch verwandte Isomere ist das Chinizarin von der Stellung 1 : 4:



welches von Baeyer und Grimm zuerst durch Condensation von Hydrochinon mit Phtalsäureanhydrid dargestellt wurde. Das Chinizarin tauscht bei der Behandlung mit primären aromatischen Basen seine Hydroxyle gegen die Reste derselben aus. Es entstehen Körper, welche vermuthlich dem Typus:



oder



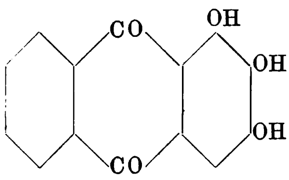
entsprechen. Dieselben lassen sich im Benzolkern der Amine sulfoniren, und die erhaltenen Produkte sind werthvolle Säurefarbstoffe ohne beizenziehende Eigenschaften. **Alizarincyaningrün** und **Alizarinreinblau** der Farbenfabriken Bayer in Elberfeld scheinen Disulfosäuren derartiger Anilide bezw. Toluylide zu sein.

Trioxyanthrachinone.

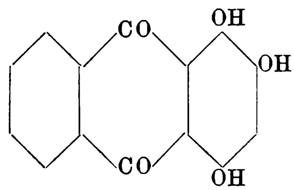
Von den isomeren Trioxyanthrachinonen besitzen nur diejenigen technische Wichtigkeit, welche Oxyderivate des Alizarins sind, mithin zwei Hydroxyle in der Stellung 1 : 2 enthalten.

Die Zahl der diesen Bedingungen entsprechenden bekannten Körper ist vier.

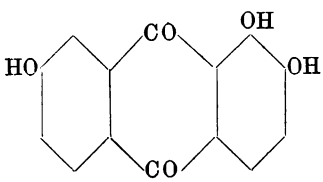
Wir geben nachstehend eine schematische Uebersicht ihrer Constitution.



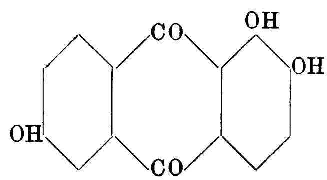
Anthragallol
1:2:3



Purpurin
1:2:4



Isopurpurin
1:2:7



Flavopurpurin.
1:2:6.

Von diesen Körpern werden die drei Letzten aus Anthrachinon dargestellt und sind dem Alizarin ähnlich; wir behandeln sie aus diesem Grunde zuerst.

A. Purpurin. Stellung 1 : 2 : 4.

Das Purpurin findet sich als Begleiter des Alizarins in der Krappwurzel (*23*), vermuthlich wie dieses in Form eines Glucosids. Künstlich ist es aus dem Alizarin durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Braunstein (*24*) oder Arsensäure, sowie durch Schmelzen

23) Strecker, Annal. 75 p. 20 — *24*) De Lalande, Jahresb. 1874 p. 486.

einer Alizarinsulfosäure (der sogenannten Alizarinpurpursulfosäure) mit Kali (*25*) dargestellt worden.

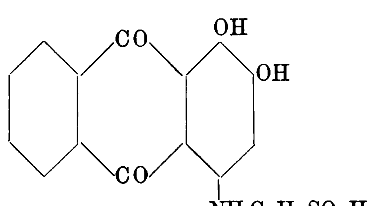
Das Purpurin bildet lange orangegelbe Nadeln, welche 1 H_2O enthalten. Es löst sich ziemlich leicht in Alkohol, ebenso in Aether, Eisessig und Benzol. Auch in Wasser ist es viel löslicher als Alizarin. Bei 100° verliert es das Wasser und sublimirt bei verhältnissmässig niedriger Temperatur. Schmelzpunkt 253°.

Die alkalische Lösung des Purpurins ist rothviolett und wird an Luft und Licht sehr schnell gebleicht. Die Gegenwart gewisser Metalloxyde hat einen charakteristischen Einfluss auf das Absorptionsspektrum der Purpurinlösungen, und dieses kann deshalb zum Nachweis von Thonerde und Magnesia benutzt werden (*26*, *27*). Das Purpurin löst sich in siedender Alaunlösung zu einer gelbroth fluorescirenden Flüssigkeit und scheidet sich daraus beim Erkalten wieder ab. Da das Alizarin in Alaunlösung fast unlöslich ist, benutzt man dieses Verhalten zur Trennung beider Körper. Obwohl eine Lösung von Purpurin in wässerigen Alkalien am Licht rasch gebleicht wird, ist der Purpurinthonerdelack doch vollkommen lichtbeständig.

Das Purpurin erzeugt auf Thonerdebeize ein schönes Scharlachroth, welches viel gelbstichiger ist als das mit Alizarin erhaltene, da es aber viel höher im Preise steht als das Isopurpurin, findet es nur beschränkte technische Verwendung.

Purpurinsulfosäure wird nach einem Patent der Höchster Farbwerke durch Oxydation der Alizarinsulfosäure dargestellt und findet als schön scharlachrother Beizenfarbstoff in der Wollfärberei Verwendung.

Ein im Toluidinrest sulfonirtes Paratoluid des Purpurins, von der Constitution:



kommt unter dem Namen „Alizarinblauschwarz“ in den Handel.

25) Perger, Journ. f. pr. Chem. 18 p. 184 — *26)* Vogel, Ber. 9 p. 1641 — *27)* Lepel, Ber. 9 p. 1845; 10 p. 159.

B. Isopurpurin (Anthrapurpurin) (*28*, *29*, *30*). Stellung 1 : 2 : 7.

Das Isopurpurin entsteht durch Verschmelzen der β Anthrachinondisulfosäure, wobei vermuthlich die dem Alizarin isomere Isoanthraflavinsäure als Durchgangsprodukt auftritt (*30*).

Es bildet orangefarbene, in heissem Alkohol leichtlösliche, in Benzol unlösliche Nadeln, welche oberhalb 330° schmelzen (29).

Bei der Oxydation liefert es keine Phtalsäure, hat also eine Hydroxylgruppe im andern Benzolkern stehen.

Das Isopurpurin bildet den Hauptbestandtheil des unter der Bezeichnung „Alizarin für Roth“ in den Handel kommenden Produktes. Es erzeugt auf Thonerdebeize ein schönes Scharlachroth. Der Eisenlack ist grauviolett und von geringem Werth.

C. Flavopurpurin (*30*, *31*). Stellung 1 : 2 : 6.

Entsteht durch Schmelzen der α Anthrachinondisulfosäure mit Natronhydrat und Kaliumchlorat. Bei diesem Process tritt die dem Alizarin isomere Anthraflavinsäure als Zwischenprodukt auf.

Das Flavopurpurin bildet goldgelbe, oberhalb 330° schmelzende, in Alkohol leichtlösliche Nadeln.

Natronlauge löst es mit purpurrother, Ammoniak und Soda mit gelbrother Farbe.

Das Flavopurpurin erzeugt auf Thonerdebeize ein noch gelbstichigeres Roth als das Isopurpurin.

Es findet hauptsächlich in der Druckerei Verwendung, während sich die Anwendung des Isopurpurins mehr auf die Färberei erstreckt.

Zwei Dioxyanthrachinone, Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure (1 : 6 und 1 : 7), kommen, namentlich bei schlecht geleiteten Schmelzen, zuweilen als Begleiter der Vorigen in den käuflichen Produkten vor, sind jedoch für die Farbenindustrie gänzlich werthlos.

Isopurpurin und Flavopurpurin sind Hydroxylderivate des Alizarins, welche das dritte Hydroxyl im zweiten Benzolkern enthalten.

---

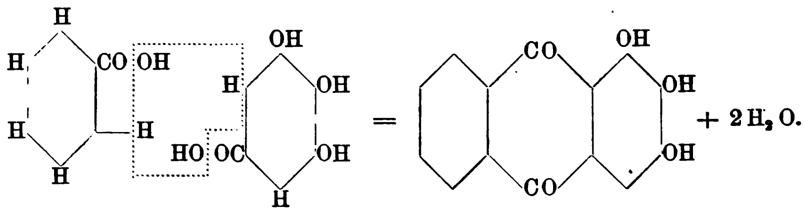
28) Auerbach, Jahresb. 1874 p. 488 — *29*) Perkin, Jahresb. 1873 p. 450 — *30*) Schunck u. Römer, Ber. 9 p. 679; 10 p. 1823; 13 p. 42 — *31*) Caro, Ber. 9 p. 682.

D. Anthragallol. Stellung 1 : 2 : 3.

Dieses Trioxyanthrachinon, welches nicht aus dem Anthracen, sondern durch Condensation der Gallussäure mit Benzoësäure dargestellt wird, enthält die drei Hydroxylgruppen in benachbarter Stellung (1 : 2 : 3).

Man erhält das Anthragallol durch Erhitzen gleicher Moleküle Benzoësäure und Gallussäure mit concentrirter Schwefelsäure.

Die Reaktion entspricht dem Schema:



Benzoësäure **Gallussäure** **Anthragallol.**

Das Anthragallol besitzt eine braune Farbe und erzeugt auf Thonerde und Chromoxyd braune Nüancen. Ein Gemisch desselben mit mehr oder weniger Rufigallussäure kommt unter dem Namen „Alizarinbraun" zur technischen Verwendung.

E. Anthrarufinbordeaux.

Aus Anthrarufin wird durch Oxydation ein Trioxyanthrachinon von der Stellung 1 : 2 : 5 erhalten, welches unter dem Namen Anthrarufinbordeaux Verwendung findet. Es erzeugt auf Chrombeize eine violette Färbung (*31a*).

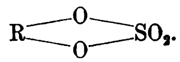
Tetraoxyanthrachinone.

Erhitzt man Oxyanthrachinone mit concentrirter bezw. rauchender Schwefelsäure, so treten neue Hydroxyle in diese Körper ein, und zwar werden mit Vorliebe die beiden Parawasserstoffe des nicht substituirten Kerns angegriffen. Diese Reaktion wurde von R. Bohn (*32*) zuerst am Alizarinblau (s. unten) beobachtet und später von C. Gräbe und Philipps (*34a*), E. Schmidt und L. Gattermann (*33, 34*) näher untersucht. Hierbei treten offenbar zunächst

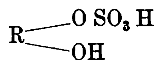
---

31a) D. R. P. 67061 — *32*) Ber. 23 p. 3739 u. 22 p. 279 Ref. — *33*) Journ. pr. 43 p. 237 u. 246 — *34*) Journ. pr. 44 p. 103 — *34a*) Annal. 276 p. 21.

zwei Sulfogruppen in die entsprechenden Stellen ein, die entstandene Disulfosäure spaltet schweflige Säure ab und condensirt sich zu dem Schwefelsäureäther

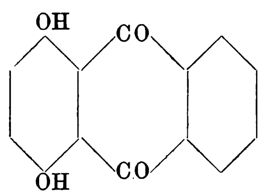


Diese Substanz wird durch Alkalilauge in den sauren Schwefelsäureäther



durch Erhitzen mit Säuren unter Abspaltung von Schwefelsäure in das Dihydroxylderivat übergeführt.

Diese Reaktion scheint eine ganz allgemeine zu sein. Alle auf diesem Wege entstandenen Körper sind vermöge der Stellung der neu hinzugetretenen Hydroxyle Derivate des Chinizarins:



Noch leichter und glatter verläuft die Reaktion in den meisten Fällen, wenn man ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Borsäure anwendet. Vermuthlich entstehen bei dieser Reaktion als Zwischenprodukte Borsäureäther, welche in der Folge verseift werden. Es gelingt z. B. mittels der Borsäuremethode Anthrachinon direkt in Chinizarin überzuführen.

Alizarinbordeaux.

Tetraoxyanthrachinon 1:2:5:8. Chinalizarin.

Entsteht durch Erhitzen von Alizarin mit starker rauchender Schwefelsäure. Rothe Nadeln, löslich in Nitrobenzol. Das Aethylderivat schmilzt bei 200°.

Auf Thonerdebeize erzeugt der Körper ein sehr schönes Bordeauxroth, auf Chrombeize ein blaues Violett. Isomere Substanzen entstehen aus Chinizarin.

Anthrachryson.

Tetraoxyanthrachinon 1:3:5:7.

Entsteht durch Erhitzen der symmetrischen Dioxybenzoësäure (1:3:5) mit concentrirter Schwefelsäure in analoger Weise wie das Anthragallol.

Das Anthrachryson enthält keine Hydroxyle in der Alizarinstellung und ist demnach als Farbstoff nicht brauchbar. Durch Sulfoniren, Nitriren und Reduciren erhält man jedoch daraus eine Diamidoanthrachrysondisulfosäure, welche Wolle mit violetter Nüance anfärbt. Durch Kochen mit Alkalilauge geht dasselbe unter Austausch seiner Amidogruppen in eine Hexaoxyanthrachinon-Disulfosäure über, welche sowohl auf gebeizter, als auch auf ungebeizter Wolle mit schön blauer Nüance anfärbt.

Unter dem Namen Säurealizarinblau (Höchst) (*35*) findet das Produkt in der Wollfärberei starke Verwendung.

Reducirt man das als Zwischenprodukt auftretende Dinitroanthrachryson mit Schwefelnatrium, so entsteht ein unter dem Namen Säurealizaringrün G bekannter Farbstoff. Derselbe enthält, ausser den Sulfogruppen, noch Schwefel, und es dürfte ihm vielleicht eine mercaptanartige Constitution zukommen (*35a*).

Alizarin-Cyanin.

Pentaoxyanthrachinon 1:2:4:5:8.

Dieser Körper steht in demselben Verhältniss zum Purpurin, wie das Bordeaux zum Alizarin. Es entsteht daher durch Oxydation von Bordeaux mit Braunstein in schwefelsaurer Lösung. Auf Chrombeize erzeugt es ein rothstichiges Blau.

Behandelt man die Trioxyanthrachinone (Purpurin, Flavo- und Anthrapurpurin) in der oben angegebenen Weise mit Schwefelsäure (event. bei Gegenwart von Borsäure), so entstehen isomere Pentaoxyanthrachinone, welche ebenfalls chromgebeizte Stoffe blau färben und theilweise als verschiedene Marken von Alizarincyanin Verwendung finden. Dabei soll das aus Purpurin dargestellte Pentaoxyanthrachinon mit dem oben beschriebenen Alizarincyanin

---

35) D. R. P. 75490 — *35a*) D. R. P. 73684, 28. December 1892.

nicht identisch sein, während die Theorie eine Identität beider annehmen liesse (*35b*).

Auch Sulfosäuren der Alizarincyanine finden technische Verwendung.

Hexaoxyanthrachinone.

Rufigallussäure 1:2:3:5:6:7 (*35c*).

Entsteht durch Erhitzen von Gallussäure mit concentrirter Schwefelsäure. Es treten bei diesem Process, ähnlich wie bei der Bildung von Anthrachryson und Anthragallol, zwei Moleküle dieser Säure zusammen.

Die Rufigallussäure sublimirt in gelbrothen Nadeln, sie löst sich in Alkalien mit violetter Farbe. Chromgebeizte Stoffe färbt dieselbe braun. Sie kommt, gemischt mit Anthragallol (s. oben), in dem unter dem Namen „Anthracenbraun“ verwandten Färbmaterial vor.

Anthracenblau 1:3:4:5:7:8 oder 1:2:4:5:6:8 (*36*).

Kann als Dipurpurin aufgefasst werden. Dieser Körper entsteht durch Erhitzen von Di-o Nitroanthrachinon (1:5) mit rauchender Schwefelsäure. Dabei entsteht zunächst ein in Wasser löslicher Schwefelsäureäther, welcher durch Erhitzen mit gewöhnlicher Schwefelsäure verseift wird und in Hexaoxyanthrachinon und Schwefelsäure zerfällt. Das Hexaoxyanthrachinon erzeugt auf Chrombeize ein sehr schönes und echtes Blau.

Durch weniger energische Behandlung von Dinitroanthrachinon mit concentrirter Schwefelsäure entstehen stickstoffhaltige Farbstoffe, welche von Gräbe und Liebermann, Böttger und Petersen, Liefschütz u. A. (*37*) untersucht, aber in ihrer Constitution nicht erkannt wurden.

Ob ein von den Elberfelder Farbwerken (*38*) durch Erhitzen von Anthrachryson mit rauchender Schwefelsäure dargestelltes Hexaoxyanthrachinon mit obigem identisch ist, ist aus den Angaben nicht ersichtlich.

Hexaoxyanthrachinondisulfosäure: siehe oben bei Anthrarufin. Vermuthlich entspricht dieselbe bezüglich der Hydroxylstellung dem Anthracenblau.

35b) D. R. P. 60855 — *35c*) Robiquet, Annal. 19 p. 204 — *36*) Bad. Anilin- u. Sodafabrik D. R. P. 67102 — *37*) Liefschütz, Ber. 17 p. 893 — *38*) Patentanm. v. 21. Okt. 1891.

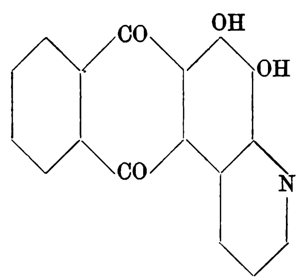
Durch Oxydation der höher hydroxylirten Anthrachinone gelingt es, in der Parastellung befindliche Hydroxyle zu Chinongruppen zu oxydiren und so sekundäre Chinone zu erzeugen, welche ebenfalls Farbstoffcharakter besitzen.

Diese Chinone gehen durch Einwirkung von Ammoniak durch Austausch ihrer Hydroxyle sehr leicht in Amidoderivate über, welche ebenfalls als Farbstoffe Verwendung gefunden haben (*38a*).

Alizarinblau (*39, 40, 41*).

Erhitzt man β Nitroalizarin mit Glycerin und Schwefelsäure, so bildet sich ein eigenthümlicher blauer Farbstoff, welcher einerseits die den Alizarinfarbstoffen eigenthümliche Eigenschaft, Lacke zu bilden, andrerseits aber den Charakter einer schwachen Base besitzt. Die Entdeckung des Alizarinblaus durch Prudhomme (*39*) und die von Gräbe (*40*) unternommene Feststellung seiner Constitution gaben die Veranlassung zu der von Skraup ausgeführten Synthese des Chinolins aus Glycerin, Nitrobenzol und Anilin.

Das Alizarinblau besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_9NO_4$ und steht in denselben Beziehungen zum Alizarin, wie das Chinolin zum Benzol. Es kommt ihm demnach die Constitutionsformel:



zu (*40*).

Im reinen Zustande (aus Benzol krystallisirt) bildet es bräunlich violette, in Wasser unlösliche, in Aether und Alkohol schwer lösliche Nadeln. Es schmilzt bei 270° und sublimirt, orangegelbe Dämpfe bildend. In Alkalien löst es sich mit blauer Farbe, ein Alkaliüberschuss färbt die Lösung grün. Mit Säuren bildet es röthlich gefärbte, durch Wasser zerlegbare Salze.

38a) D. R. P. 66112 — *39*) Prudhomme, Bullet. de la Soc. de Mulhouse 28 p. 62 — *40*) Gräbe, Annal. 201 p. 333 — *41*) Journ. of chem. Soc. 35 p. 800.

Bei der Destillation mit Zinkstaub bildet das Alizarinblau Anthrachinolin: $C_{17} H_{11} N$ (*40*).

Das Alizarinblau bildet namentlich mit Chromoxyd einen beständigen indigblauen Lack.

Gegenwärtig kommt es hauptsächlich in Form seiner Natriumbisulfitverbindung zu Verwendung. Letztere bildet den wesentlichen Bestandtheil des unter dem Namen Alizarinblau S (*42*) in den Handel kommenden Produkts. Diese Verbindung ist farblos und zerfällt beim Erhitzen unter Abscheidung von Alizarinblau. Man druckt dieselbe mit Chromacetat auf und erhält durch Dämpfen den Chromlack des Alizarinblaus, welcher sich auf der Faser fixirt. Die Bisulfitverbindung des Alizarinblaus lässt sich aus ihren Lösungen durch Kochsalz krystallinisch abscheiden und kommt in Form eines bräunlichen, in Wasser leicht löslichen Pulvers in den Handel.

Für die technische Darstellung des Alizarinblaus dient wohl jetzt, statt des Nitroalizarins, meistens das Amidoalizarin, welches bei Gegenwart von Nitrobenzol mit Glycerin und Schwefelsäure erhitzt wird.

Wendet man statt der β Verbindung die α Verbindung an, so entsteht ein grüner Farbstoff, welcher unter dem Namen „Alizaringrün S“ (Höchster Farbwerke) technische Verwendung gefunden hat. Derselbe wird hauptsächlich auf Nickelmagnesiumbeize fixirt (*42a*).

Durch Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Amidoalizarinsulfosäure wird eine Alizarinblausulfosäure erhalten. Aus den Amidoderivaten von Anthra- und Flavopurpurin lassen sich die dem Alizarinblau entsprechenden Trioxyverbindungen erhalten (*42b*).

Alizaringrün und Alizarinindigblau.

Wie R. Bohn (*43*, *44*, *45*) zuerst beobachtete, erleidet das Alizarinblau beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure eine Hydroxylirung, welche der Bildung des Tetraoxyanthrachinons aus Alizarin analog ist. Auch hier findet zunächst die Bildung von Sulfosäuren bezw. Schwefelsäureäthern statt, welche unter Austritt von Schwefelsäure zersetzt werden.

---

42) D. R. P. 17695 v. 14. Aug. 1881; Friedl. p. 168 — *42a*) D. R. P. 67470 — *42b*) D. R. P. 70655 — *43*) D. R. P. 46654 u. 47252 — *44*) Schmidt u. Gattermann, Journ. pr. 44, 103 — *45*) Gräbe u. Philipps, Annal. 276 p. 21.

Es entstehen nacheinander drei verschiedene Farbstoffe: Alizarinblaugrün, Alizaringrün und Alizarinindigblau. Das erste dieser Produkte, Alizarinblaugrün, entsteht durch Einwirkung sehr starker rauchender Schwefelsäure (70 %$_0$ Anhydridgehalt) auf Alizarinblau. Dieser Körper hat sich als Trioxyanthrachinolinchinonsulfosäure, also als die Monosulfosäure des hydroxylirten Alizarinblaus erwiesen. Bei seiner Bildung tritt ein leicht zersetzliches Zwischenprodukt auf.

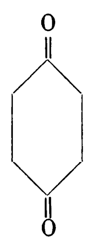
Durch Erhitzen mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf 120° geht das Blaugrün in das Alizaringrün über, welches eine isomere Sulfosäure neben Tetraoxyanthrachinolinchinon enthält.

Steigert man die Temperatur auf 200°, so entsteht das Alizarinindigblau, nach Gräbe und Philipps (*43a*) ein Gemenge von Tetra- und Pentaoxyanthrachinolinchinon mit der Sulfosäure des Ersteren. Alle diese Körper bilden, ähnlich dem Alizarinblau, lösliche Bisulfitverbindungen, auf Chrombeize erzeugen sie sehr echte, indigblaue bis grüne Färbungen.

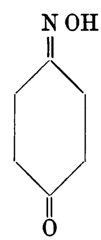
Chinonoxime.

Durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenole entstehen Körper, welche man früher als Nitrosophenole bezeichnet hat.

Die Thatsache, dass diese Verbindungen sich auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinone erhalten lassen, vor Allem aber ihr Uebergang in Dioxime bei weiterer Behandlung mit demselben Reagens, spricht dafür, dass sie viel eher als Oxime der Chinone, d. h. als Chinone aufgefasst werden müssen, in denen ein Sauerstoffatom durch die zweiwerthige Gruppe = N — OH vertreten ist.



Chinon.



Chinonoxim (Nitrosophenol).

43a) Gräbe u. Philipps, Annal. 276 p. 21.

Die Chinonoxime sind, analog den Chinonen, meist gelb gefärbt, besitzen jedoch an sich nur ein geringes Färbevermögen. Diejenigen unter diesen Verbindungen, welche sich von Orthochinonen ableiten, zeigen aber, analog gewissen Oxychinonen, die Eigenschaft, sich mit Metalloxyden (namentlich Eisen und Kobalt) zu stark gefärbten, auf der Faser haftenden Lacken zu verbinden.

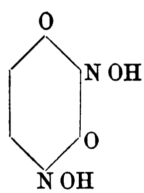
Wir gehen hier nur auf die letztere Kategorie der Chinonoxime ein, von denen einige als Beizenfarbstoffe eine gewisse Bedeutung erlangt haben.

Dinitrosoresorcin (Dichinoyldioxim) (*46*).

$C_6H_2O_2(NOH)_2$.

Diese Verbindung entsteht durch Behandlung einer wässerigen Resorcinlösung mit salpetriger Säure (in Form von Natriumnitrit und Schwefelsäure). Das Dinitrosoresorcin krystallisirt aus Alkohol in Form von gelbbraunen Blättchen, welche bei 115° verpuffen. Es ist eine ziemlich starke zweibasische Säure und bildet mit Alkalien leicht lösliche Salze.

Dem Dinitrosoresorcin kommt vermuthlich die Constitutionsformel:



zu (*47*).

Das Dinitrosoresorcin bildet namentlich mit Eisenoxyd einen intensiv dunkelgrün gefärbten Lack und färbt deshalb mit Eisenbeize präparirte Baumwolle an. Es findet seit einiger Zeit unter dem Namen „Echtgrün“ Verwendung in der Baumwollfärberei.

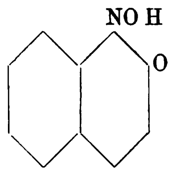
Naphtochinonoxime (*48*).

$C_{10}H_6 . O . NOH$.

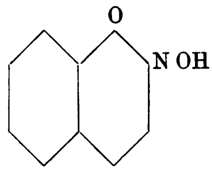
Vom β Naphtochinon leiten sich zwei Oxime ab, welche beide zum Unterschied von dem Oxim des α Naphtochinons (α Nitroso-α Naphtol) die Eigenschaft des Beizenfärbens zeigen.

46) Fitz, Ber. 8 p. 631 — *47*) v. Kostanecki, Ber. 20 p. 3133 — *48*) Fuchs, Ber. 8 p. 625 u. 1026.

α Nitroso-β Naphtol:



entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf β Naphtol, während sich aus α Naphtol unter gleichen Bedingungen das β Nitroso-α Naphtol:



neben der αα Verbindung bildet.

Beide Körper verbinden sich mit Eisenoxyd zu dunkelgrün gefärbten Lacken. Der Kobaltlack ist intensiv dunkelroth gefärbt.

Eine Verwendung in der Färberei haben die Nitrosonaphtole nur in beschränktem Maasse gefunden, häufiger aber kommt eine Sulfosäure der αβ Verbindung in Form ihrer Eisenverbindung unter dem Namen „Naphtolgrün" zur Verwendung (*49, 50*).

Diese Sulfosäure entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Schäffer'sche β Naphtolmonosulfosäure. Die Eisenverbindung dieser Säure ist in Wasser löslich, fixirt sich jedoch nach Art der sauren Farbstoffe direkt auf der thierischen Faser.

Das Naphtolgrün hat in der Wollfärberei Verwendung gefunden.

Nitrosodioxynaphtalin (*51*). Die aus dem Dioxynaphtalin der Stellung 1 : 7 entstehende Nitrosoverbindung erzeugt auf Eisenbeize braungrüne Färbungen und kommt unter dem Namen „Dioxin" als Beizenfarbstoff in den Handel. Das Dioxynaphtalin scheint nur ein Mononitrosoderivat zu bilden.

---

49) Hofmann, Ber. 18 — *50*) D. R. P. No. 28 065 v. 19. Jan. 1884; Friedl. p. 335 — *51*) Leonhardt & Co. D. R. P. 55 204.

VI. Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe.

Das Diphenylmethan

$$C_6H_5 - \overset{H_2}{C} - C_6H_5$$

und das Triphenylmethan

$$C_6H_5 - \overset{H}{\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}} - C_6H_5$$

sind Muttersubstanzen einer Reihe von Farbstoffen, welche in der Praxis eine ausserordentliche Wichtigkeit erlangt haben. Gegenwärtig können wohl alle Di- und Triphenylmethanfarbstoffe dem Parachinontypus eingereiht werden. Es gilt dieses sowohl von den früher als Ketonimiden betrachteten Auraminen, in welchen, neueren Untersuchungen zufolge, keine Imido-, sondern eine Amidogruppe vorhanden ist, als auch von den Phtaleïnen, welche früher als Lactone betrachtet wurden, während jetzt constatirt ist, dass alle als Farbstoffe in Betracht kommende Körper dieser Klasse eine parachinonartige Bindung enthalten.

I. Diphenylmethanfarbstoffe.

Das Diphenylmethan selbst ist, obwohl von ihm einige wichtige Farbstoffe abstammen, niemals das Ausgangsmaterial für diese. Wie beim Triphenylmethan sind hier fast ausschliesslich die Amidoderivate von Wichtigkeit, und zwar kommen auch nur diejenigen in Betracht, welche Amidogruppen und Methankohlenstoff zu ein-

ander in der Parastellung enthalten. Als einfachster Körper der Art ist das Diamidodiphenylmethan

$$H_2\overset{4}{N} - C_6H_4 - \overset{1}{C}H_2 - C_6H_4 - \overset{4}{N}H_2$$

von Wichtigkeit.

Das Diphenylmethan steht in naher Beziehung zum Benzophenon. Letzteres enthält statt der beiden Wasserstoffatome des Methanrestes ein Sauerstoffatom. Benzophenon wird durch Reduktion zunächst in Benzhydrol:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - C - C_6H_5 \\ \wedge \\ H \quad OH \end{array}$$

und schliesslich in Diphenylmethan übergeführt. Aehnliche Umwandlungen erleiden die Derivate dieser Körper und wir müssen daher stets Derivate des Diphenylmethans, des Benzhydrols und Benzophenons gemeinschaftlich behandeln. Für die Darstellung dieser Körper sind nun in der letzten Zeit eine Reihe von sehr glatten Synthesen entdeckt worden.

Es sind namentlich zwei Reagentien, welche für diese zur Anwendung kommen: das Chlorkohlenoxyd (Phosgen) $CO\,Cl_2$ und der Formaldehyd $CO\,H_2$.

Beide wirken auf tertiäre aromatische Amine derart ein, dass ihr Kohlenstoffatom in die Parastelle zum Stickstoffatom beider Reste eingreift und dieselben mit einander verkettet. Während aber Phosgen mit Dimethylanilin das Benzophenonderivat:

$$(\overset{4}{C}H_3)_2N - C_6H_4 - \overset{1}{C}O - C_6H_4N(\overset{4}{C}H_3)_2$$

bildet, entsteht mit Hilfe des Formaldehyds das Diphenylmethanderivat:

$$(CH_3)_2\overset{4}{N} - C_6H_4 - \overset{1}{C}H_2 - C_6H_4 - \overset{4}{N}(CH_3)_2.$$

Reagiren beide Körper auf primäre oder sekundäre Amine, so greifen dieselben nicht in den Kern, sondern in die Amidogruppen ein, und während das Chlorkohlenoxyd substituirte Harnstoffe bildet, entsteht mittels Formaldehyd ein Methylenderivat der betreffenden Base.

Lässt man jedoch einen derartigen Körper z. B. das Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Anilin bei Gegenwart eines Säureüberschusses auf ein zweites Molekül Anilin einwirken, so findet eine Umlagerung und Eingreifen in den Kern statt, und es

wird p Diamidodiphenylmethan gebildet. (Vergl. Rosanilin, w. u.) Wir wollen hier zunächst die vom Benzophenon abgeleiteten Körper behandeln.

Tetramethyldiamidobenzophenon.

$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4 \\ (CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix} > CO.$$

Diese Base wurde bereits im Jahre 1876 von Michler (*1*) dargestellt und ist später auch das Ausgangsmaterial für wichtige Triphenylmethanfarbstoffe geworden.

Das Tetramethyldiamidobenzophenon bildet sich durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd $CO\,Cl_2$, sowie von gechlortem Chlorameisensäureäther auf Dimethylanilin.

Das Tetramethyldiamidobenzophenon ist nicht oder doch nur sehr schwach gelblich gefärbt, es erzeugt aber auf tannirter Baumwolle eine blassgelbe Färbung.

Der Farbstoffcharakter, welcher hier durch die Ketongruppe bedingt ist, tritt mit grosser Deutlichkeit hervor, wenn der Sauerstoff dieser Gruppe durch Schwefel oder Imid (= NH) ersetzt ist. Ob diese Körper aber wirkliche Sulfide oder Imide sind, oder ob ihnen die tautomere Parachinonformel (vergl. Auramin w. u.) zukommt, muss noch unentschieden bleiben.

Das analoge Thioketon entsteht in ähnlicher Weise durch Einwirkung des Kohlenstoffsulfochlorids $CS\,Cl_2$ (Thiophosgen) auf Dimethylanilin, kann aber auch aus dem entsprechenden Sauerstoffketon durch Behandeln mit Schwefelphosphor, sowie durch Einwirkung von Schwefel auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan gewonnen werden. Es ist dem Sauerstoffketon in seinen Reaktionen und seiner Wirkungsweise ähnlich (*2*). Es besitzt eine dunkelgelbe Farbe.

Durch Einwirkung von nascentem Wasserstoff geht das Tetramethyldiamidobenzophenon in das entsprechende Benzhydrol (*3*):

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N.C_6H_4 \\ (CH_3)_2N.C_6H_4\end{matrix} > C < \begin{matrix}OH \\ H\end{matrix}$$

1) Michler, Ber. 9 p. 716 — *2*) Kern, D. R. P. No. 5430 v. 19. März 1887; Friedl. p. 96; Ber. 19 Ref. p. 889 — *3*) D. R. P. 29 060 v. 11. März 1884; Friedl. p. 99; Caro u. Kern, Americ. Patent v. 25. Dec. 1883; 22. April 8. Juli u. 2. Dec. 1884.

über. Dasselbe verbindet sich mit Säuren zu schön blau gefärbten Salzen, welche, wie die Farbstoffe der Rosanilinreihe, durch einen Säureüberschuss entfärbt werden.

Auf Seide, sowie auf tannirter Baumwolle erzeugt es eine prachtvoll blaue Färbung, die aber schon durch schwache Alkalien oder Säuren vernichtet wird.

Es ist wahrscheinlich, dass der Körper in diesen gefärbten Salzen, ähnlich den Rosanilinfarbstoffen, als Anhydrid existirt, und dass dem Chlorhydrat z. B. die Constitution:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2N-C_6H_4 \\ (CH_3)_2\underset{\displaystyle Cl}{N}=C_6H_4\end{array}\!\!>\!C-H$$

zukommt.

Das aus dem Tetramethyldiamidobenzophenon mit Chlorphosphor entstehende Chlorid besitzt ebenfalls eine intensiv blaue Färbung und ist vermuthlich nicht das einfache Ketonchlorid:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2NC_6H_4 \\ (CH_3)_2NC_6H_4\end{array}\!\!>\!C=Cl_2,$$

sondern besitzt die Constitution:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2N-C_6H_4 \\ (CH_3)_2\underset{\displaystyle \overset{|}{Cl}}{N}=C_6H_4\end{array}\!\!>\!C-Cl.$$

Es wäre schliesslich nicht unwahrscheinlich, dass dem Tetramethyldiamidobenzophenon in Form seiner schwach gefärbten Salze die chinoïde Formel:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2N-C_6H_4 \\ (CH_3)_2\underset{\displaystyle \overset{|}{Cl}}{N}=C_6H_4\end{array}\!\!>\!C-OH$$

zukäme, gerade so wie das Auramin eine Amidogruppe zu enthalten scheint.

Auramin, $C_{17}H_{21}N_3$ *(4, 5, 6, 7)*.

Dieser gleichzeitig von A. Kern und H. Caro (*3*) entdeckte Farbstoff entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Tetra-

4) D. R. P. 29060 v. 11. März 1884; Friedl. p. 99; Caro u. Kern, Americ. Pat. v. 25. Dec. 1883, 22. April, 8. Juli u. 2. Dec. 1884 — *5*) Fehrmann Ber. 20 p. 2844 — *5a*) Stock, Journ. pr. 47 p. 103 — *5b*) Ber. 27 Ref. 465 — *6*) Gräbe, Moniteur scientif. 1887 p. 600 — 7) Gräbe, Ber. 20 p. 3260.

methyldiamidobenzophenon und wird am besten durch Zusammenschmelzen dieser Base mit Salmiak dargestellt.

Die Reaktion geht nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{20}N_2O + H_3N = C_{17}H_{21}N_3 + H_2O$$

vor sich.

Statt des Benzophenonderivats kann auch das Dichlorid, sowie das Thioketon angewendet werden. Neuerdings sind noch einige andere Verfahren zur Darstellung des Auramins in Anwendung gekommen.

1. Tetramethyldiamidodiphenylmethan wird mit Schwefel geschmolzen und gleichzeitig Ammoniak darüber geleitet. Vermuthlich entsteht dabei das Thioketon oder Thiobenzhydrol als Zwischenprodukt.

2. Dimethyl-p Amidobenzoësäurechlorid (das erste Einwirkungsprodukt von Phosgen auf Dimethylanilin) reagirt auf Diphenylamin (oder andere sekundäre Basen) unter Bildung eines substituirten Harnstoffs:

$$(CH_3)_2N - C_6H_4 - CO - N = (C_6H_5)_2.$$

Durch Phosphorchlorid wird dieser Körper in ein Chlorid übergeführt, welches sich mit Dimethylanilin zu einem, vermuthlich der Rosanilinreihe angehörigen Farbstoff

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N - C_6H_4 \\ (CH_3)_2\underset{Cl}{N} = C_6H_4\end{matrix} \gtreqqless C - N = (C_6H_5)_2$$

condensirt. Dieser Körper geht durch Einwirkung von Ammoniak, unter Abspaltung von Diphenylamin, in Auramin über.

Das Auramin kommt in Form seines Chlorhydrats: $C_{17}H_{21}N_3HCl$ in den Handel. Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in schön goldgelben Blättchen.

Es wird schon durch anhaltendes Kochen mit Wasser, leichter bei Gegenwart von freien Mineralsäuren in Tetramethyldiamidobenzophenon und Ammoniak gespalten.

Alkalien fällen aus dem Chlorhydrat die Base, welche aus Benzol in fast farblosen, sich jedoch allmählich gelb färbenden Blättchen krystallisirt.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{21}N_3HCl)_2PtCl_4$, orangerother Niederschlag.

Pikrat, $C_{17}H_{21}N_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe, schwerlösliche Blättchen.

Oxalat, $(C_{17}H_{21}N_3)_2C_2H_2O_4$, in Wasser schwerlösliche gelbe Nadeln.

Leukoauramin (7), $C_{17}H_{23}N_3$, entsteht durch Reduktion des Auramins in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam. Der Körper bildet farblose, bei 135° schmelzende Krystalle, die sich in Eisessig mit blauer Farbe lösen (siehe unten).

Phenylauramin und Tolylauramin entstehen durch Einwirkung von Anilin und Toluidin sowohl aus Auramin, als auch aus Tetramethyldiamidobenzophenon.

Das Auramin kann als Imid des Tetramethyldiamidobenzophenons angesehen und ihm demgemäss die Constitutionsformel:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4 \\ (CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix} > C = NH$$

zuertheilt werden.

Andererseits giebt es Thatsachen, welche deutlich für die Existenz einer Amidogruppe im Auramin sprechen, demselben käme danach die parachinoïde Formel:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N - C_6H_4 \\ (CH_3)_2\underset{Cl}{N} = C_6H_4\end{matrix} > C - NH_2$$

zu. A. Stock (*7a*) stellte nämlich ein Aethylphenyl-, ein Methylphenyl- und ein Diphenylauramin dar. Jedenfalls muss hier Tautomerie angenommen werden, denn die Base des Auramins ist sauerstofffrei, entspricht also nicht einer Ammoniumbase.

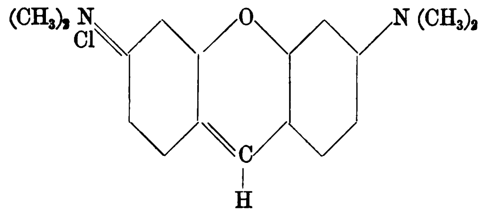
Während das oben beschriebene tetramethylirte Produkt lange der einzig bekannte Repräsentant der Klasse war, sind neuerdings durch das Schwefelverfahren einige einfachere Auramine erhalten worden.

So wurde aus dem Dimethyldiamidodiphenylmethan ein dimethylirtes Auramin erhalten, dessen Färbung ein noch grünstichigeres Gelb zeigt, als das Tetramethylderivat. Das in entsprechender Weise aus dem Dimethylditolylmethan (aus Monomethyl- o Toluidin und Formaldehyd) dargestellte Produkt kommt unter dem Namen Auramin G. in den Handel (*7b*).

Die Auramine gehören zu der kleinen Zahl der basischen gelben Farbstoffe und zeichnen sich unter diesen durch ihre sehr reine Nüance aus. Sie fixiren sich auf Tanninbeize und finden sowohl in der Baumwollfärberei als im Zeugdruck starke Verwendung.

7a) Stock, Journ. pr. 47 p. 403 — *7b)* Ber. 27, Ref. 57.

Pyronin.



Dieser Körper ist nebst dem entsprechenden Aethylderivat der einzige bekannte Repräsentant einer Klasse von Diphenylmethanfarbstoffen, deren Analoge wir unter den Triphenylmethanfarbstoffen im Rosamin, Rhodamin und in den Phtaleïnen des Resorcins wieder finden.

Die chromophore Gruppe ist, wie in den Rosanilinen (s. Triphenylmethanfarbstoffe w. u.) die Verkettung eines Parachinonringes mit dem Methankohlenstoff und einem Stickstoffatom, entsprechend dem Schema $\equiv N = C_6 H_4 = \overset{|}{C} - H$. Ausserdem aber finden wir hier die Verkettung zweier Benzolkerne durch ein Sauerstoffatom, welches in Orthostellung zum Methankohlenstoff eingreift und mit diesem und den Kernen einen neuen sechsgliedrigen Ring bildet. Wir finden eine solche Verkettung in den oben erwähnten Triphenylmethanfarbstoffen, ferner in den Xanthonen und Oxazonen wieder.

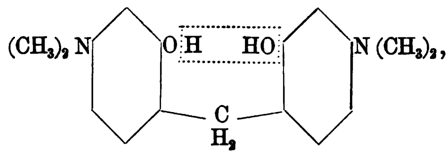
Der unter dem Namen „Pyronin" oder auch „Rose" in den Handel gebrachte Farbstoff wird nach zwei ganz verschiedenen Verfahren hergestellt. Das eine Verfahren besteht darin, dass Tetramethyldiamidodiphenylmethan nitrirt und reducirt wird. Es entsteht so eine Tetramidoverbindung:

$$(CH_3)_2\overset{4}{N} - \underset{\substack{{}^{2}/ \\ H_2N}}{C_6 H_3} - \overset{1}{CH_2} - \underset{\substack{\searrow^{2} \\ NH_2}}{C_6 H_3} - \overset{4}{N}(CH_3)_2.$$

Durch Diazotiren und Kochen mit Wasser wird daraus die entsprechende Dioxyverbindung erhalten, welche durch Oxydation und Wasserabspaltung den Farbstoff liefert (*8*).

8) Gerber u. Co., Patentanmeld. v. 6. Sept. 1889; Friedl. II pag. 64.

Diese Dioxyverbindung:



welche sich im Sinne des beistehenden Schemas bei der Behandlung mit Schwefelsäure anhydrisirt, kann aber in einfacher Weise durch Behandlung des Dimethylmetaamidophenols:

$$(CH_3)_2 \overset{1}{N} - C_6 H_4 - \overset{3}{OH}$$

mit Formaldehyd erhalten werden, ein Process, welcher genau der Bildung des Tetramethyldiamidodiphenylmethans aus Dimethylanilin (s. o.) entspricht (*9*).

Das Pyronin besitzt in Lösung eine schön rothe Färbung mit gelber Fluorescenz. Auf Seide und tannirter Baumwolle erzeugt es ein schönes Rosa.

Seine Lösung wird durch Alkalien (vermuthlich unter Bildung einer Carbinolbase) langsam entfärbt, Mineralsäuren im Ueberschuss färben dieselbe gelb.

Durch Oxydation lässt sich aus dem Pyronin ein Farbstoff von veränderten Eigenschaften erhalten, welcher unter dem Namen „Acridinroth" in den Handel gekommen ist. Möglicherweise wird durch den Oxydationsprocess ein Theil der am Stickstoff befindlichen Alkyle entfernt.

Ein Körper, welcher statt der Sauerstoffatome ein Schwefelatom enthält, wurde von Sandmeyer durch Einwirkung von Schwefelsesquioxyd (Schwefel gelöst in rauchender Schwefelsäure) auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan erhalten. Derselbe ist ein rother, stark fluorescirender Farbstoff (*10*).

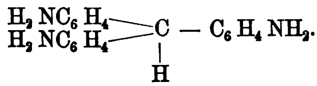
II. Triphenylmethanfarbstoffe.

Das Triphenylmethan ist sammt seinen Analogen als Muttersubstanz einer Reihe von Farbstoffen anzusehen, von denen eine bedeutende Anzahl grosse technische Wichtigkeit erlangt haben.

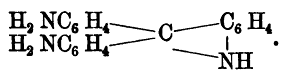
9) Patentanm. Leonhardt u. Co. No. 5765 Kl. 22; Friedl. II p. 63 —
10) I. R. Geigy & Co., D.R.P. 65 739 v. 20. Frbr. 1892.

Führt man in das Triphenylmethan Amidogruppen oder Hydroxyle in die Parastellung zum Methanrest ein, so entstehen Verbindungen, welche, an sich ungefärbt, als Leukokörper solcher Farbstoffe angesehen werden müssen.

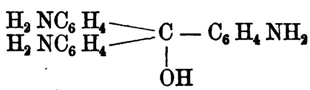
Treten z. B. drei Amidogruppen, in Parastellung zum Methanrest, in die drei Benzolkerne ein, so entsteht die unter dem Namen Paraleukanilin bekannte Substanz:



Oxydirt man diesen Körper, so werden zwei Wasserstoffatome abgespalten, und es findet eine Condensation zwischen dem Stickstoff einer Amidogruppe und dem Methankohlenstoff statt (vgl. Einleitung). Es entsteht das Pararosanilin



Dieser Körper besteht nur in Form seiner Salze, in Freiheit gesetzt, addirt er Wasser und geht in das ungefärbte Triamidotriphenylcarbinol



über.

Ein solcher Uebergang in farblose Carbinolderivate findet bei sämmtlichen basischen Triphenylmethanfarbstoffen statt, und jene werden daher, nicht ganz correkt, meistens als die Basen der Farbstoffsalze angesehen. In Wahrheit besitzen beide Körperklassen jedoch eine ganz verschiedene Constitution, denn während man in den Farbstoffen eine den Chinonen analoge Gruppe annehmen muss, sind die Carbinolkörper einfache Hydroxyl- und Amidoderivate.

Wie bei den Diphenylmethanfarbstoffen angedeutet (s. oben), enthalten diese Farbstoffe stets ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom, welches sich in einem Benzolkern in Parastellung zu dem daran geketteten Methankohlenstoff befindet. Während in den Carbinolen beispielsweise die Gruppe

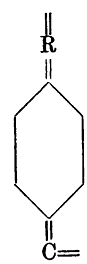
$$H_2N - C_6H_4 - \overset{\vee}{C} - OH$$

vorhanden ist, wird beim Uebergang in den Farbstoff unter

Wasserbildung das Hydroxyl und ein Wasserstoff der Amidogruppe entfernt. Nach der von O. und E. Fischer aufgestellten Formel der hierher gehörenden Rosanilinfarbstoffe wird eine Bindung zwischen der entstehenden Imidgruppe und dem Methankóhlenstoff, gemäss dem Schema:

$$HN - C_6H_4 - C \lessgtr$$

angenommen. Diese Bindung entspricht der Sauerstoffbindung, welche man im Chinon bei Zugrundelegung der älteren Formel annahm. Da nun die hierher gehörigen Farbstoffe mit den Derivaten des Chinons, namentlich mit den Chinonimidfarbstoffen viel Verwandtschaft zeigen, so nehmen wir keinen Anstand, diese Formel der jetzt üblichen Schreibweise der Chinone, welche einen achtwerthigen Benzolring (Benzoldihydrürring) voraussetzt, anzupassen und das Chromophor der Triphenylmethanfarbstoffe durch folgendes Schema auszudrücken:



wobei R eine Imidgruppe oder ein Sauerstoffatom bedeutet. Wir halten diese Formel nicht für verschieden von der ursprünglichen Fischer'schen, benutzen dieselbe jedoch, hauptsächlich wegen der damit verbundenen Raumersparniss.

Das im Chromophor enthaltene Imid muss gleichzeitig als salzbildende Gruppe der basischen Farbstoffe angesehen werden und scheint auch die Vereinigung mit der Faser zu vermitteln. Bringt man z. B. eine der ungefärbten Carbinolbasen mit der thierischen Faser in Berührung, so wird diese gerade so gefärbt, wie mit den Farbstoffsalzen. Es scheint demnach eine salzartige Verbindung zu entstehen, in welcher die Faser der Imidgruppe gegenüber die Rolle einer Säure spielt.

Weitere in den Körpern enthaltene Amidogruppen machen ihren basischen Charakter meistens nur concentrirten Säuren oder Halogen-

alkylen gegenüber geltend, verstärken jedoch denjenigen der Imidgruppe. Die Salzbildung in diesen Gruppen bewirkt fast immer eine auffallende Veränderung des Farbstoffcharakters.

Eine von der hier vertretenen Formel ganz verschiedene Anschauung über die Constitution der Rosanilinfarbstoffe wird von Rosenstiehl vertheidigt.

Derselbe nimmt an, dass beispielsweise im Chlorid des Rosanilins das Chloratom an den Methankohlenstoff gebunden und im Uebrigen drei freie Amidogruppen vorhanden sind. Das Pararosanilinchlorid wäre demnach ein Triamidotriphenylmethylchlorid:

$$Cl - C \equiv (C_6H_4NH_2)_3.$$

Er stützt die Formel hauptsächlich auf die Thatsache, dass Pararosanilinchlorid beim Ueberleiten von Salzsäuregas drei Moleküle desselben aufnimmt, mithin ein Tetrachlorid entsteht, welchem er die Formel

$$Cl - C \equiv (C_6H_4NH_2HCl)_3$$

ertheilt.

Gegen diese Anschauung lässt sich Folgendes einwenden: Einmal entbehrt ein Farbstoff dieser Constitution jeder Analogie, während das Rosanilin sich doch zu den meisten Farbstoffen bekannter Constitution, z. B. den Chinonimidfarbstoffen, in Beziehungen bringen lässt. Ferner lässt sich das betreffende Chloratom gegen die Reste aller organischen und anorganischen Säuren austauschen. Säurefreie Farbstoffe (die wahren Basen der Farbstoffe) scheinen wenigstens eine vorübergehende Existenz zu haben. Ausserdem aber zeigen sehr viele Körper, obwohl sie nicht eigentliche Basen sind, die Eigenschaft, sich mit Salzsäure zu verbinden.

Solche Körper sind die Chinone, das Brasileïn, Hämateïn, die Fluoresceïnäther und viele andere. Die Eigenschaft der Chinone, sich mit Salzsäure zu verbinden, beruht wohl nicht von Anfang an auf der Bildung von Chlorhydrochinon. Letzteres entsteht erst beim Erwärmen und ist vermuthlich ein sekundäres Produkt, während in erster Linie Additionsprodukte zu entstehen scheinen.

Schliesslich kann wohl nicht behauptet werden, dass dieses Tetrachlorid des Rosanilins noch die Constitution des Farbstoffes besitzt, da der Farbstoffcharakter schon durch mässig concentrirte Säuren völlig zerstört wird und erst beim Verdünnen mit Wasser zurückkehrt. Wir stehen aus diesen Gründen nicht an, die Fischer'sche Formel beizubehalten.

Die Existenz zweier Rosanilinbasen lässt sich nach Homolka (Privatmittheilung) durch folgenden Versuch zeigen, welcher am besten mit dem leicht löslichen Neufuchsin (Tritolylmethan-Rosanilin, Seite 143) anzustellen ist.*) Fügt man zu de rrothen wässerigen Lösung des Chlorhydrats Alkalilauge, so fällt zunächst ein rother Niederschlag aus. Beim Schütteln mit Aether geht die abgeschiedene Base mit orangegelber Farbe in Lösung. Der in Lösung befindliche Körper ist sehr wahrscheinlich die wahre Rosanilinbase. Aus der Luft zieht dieselbe begierig Kohlensäure an, beim Aufgiessen auf Papier geht die Anfangs orangegelbe Farbe sofort in Fuchsinroth über und beim Einleiten von Kohlensäure in die ätherische Lösung wird rothes Rosanilincarbonat gefällt. Erhitzt man die mit Alkali versetzte wässerige Fuchsinlösung kurze Zeit, so wird diese Rosanilinbase in das Carbinol übergeführt. Dieses ist in Aether viel schwieriger löslich, die Lösung ist farblos und wird durch die Kohlensäure der Luft nicht verändert. Essigsäure führt die Carbinolbase langsam in das Rosanilinacetat über.

Basische Triphenylmethanfarbstoffe bilden meistens Sulfosäuren. Letztere besitzen zum grössten Theil den Charakter von Säurefarbstoffen und zeigen im freien Zustande oder in Form ihrer sauren Salze die Färbung der ursprünglichen Farbstoffe. Ihre neutralen Alkalisalze sind ungefärbt, scheinen mithin Carbinolverbindungen zu sein.

Eine dritte Formel für die Rosanilinfarbstoffe ist neuerdings von H. Weil aufgestellt. Weil nimmt an, dass die farblose Carbinolbase kein Hydroxyl enthalte, sondern dass in ihr der Sauerstoff in einer Bindung mit dem Stickstoff stehe, wie sie ähnlich in der freien Base des Nitrosodimethylanilins angenommen wird.

Die farblose Rosanilinbase entspricht somit der Formel:

$$(H_2NC_6H_4)_2 = \underbrace{C - C_6H_4 - NH_3}_{O}$$

Weil schliesst auf diese Formel in Folge der Thatsache, dass sich der Sauerstoff der Carbinolbase durch die Reste verschiedener Amine ersetzen lässt.

---

*) Auch Pararosanilin und seine übrigen Homologen zeigen diese Eigenschaft, eignen sich jedoch wegen ihrer Schwerlöslichkeit weniger zur Anstellung dieses Versuches.

Obige Formel drückt nichts anderes aus, als eine innere Salzbildung zwischen dem Hydroxyl und der Amidogruppe. Da aber Ersteres keine sauren Eigenschaften zeigt, sondern ein einfaches Alkoholhydroxyl ist, scheint die Annahme einer solchen Salzbildung hier kaum gerechtfertigt, um so mehr als sie zur Erklärung der obigen Derivate nicht nothwendig ist.

Der Uebergang der basischen Carbinolderivate in die Farbstoffe ist meist ein allmählicher, und man kann häufig zunächst die Bildung farbloser Salze der ersteren Körper constatiren. Das Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol (die Base des Malachitgrüns) löst sich z. B. fast farblos in verdünnter Essigsäure, und erst beim Erwärmen oder bei längerem Stehen tritt die Farbstoffbildung ein.

Triphenylmethanfarbstoffe sind auf sehr verschiedenen Wegen dargestellt worden.

Die substituirten Benzophenone condensiren sich z. B. mit tertiären Basen unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel zu Triphenylmethanderivaten:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2 N C_6 H_4 \\ (CH_3)_2 N C_6 H_4\end{matrix} \!\!>\! CO + C_6 H_5 N (CH_3)_2 + H Cl$$

Tetramethyldiamidobenzophenon. **Dimethylanilin.**

$$= \begin{matrix}(CH_3)_2 N - C_6 H_4 \\ (CH_3)_2 N = C_6 H_4 \\ | \\ Cl\end{matrix} \!\!>\! C - C_6 H_4 N (CH_3)_2 + H_2 O.$$

Hexamethylrosanilin.

In ganz ähnlicher Weise reagirt das aus dem Tetramethyldiamidobenzophenon entstehende Chlorid. Dieser Körper, welchem eine blaue Färbung zukommt, gehört vermuthlich zu den dem Rosanilin analogen Diphenylmethanfarbstoffen, und es kommt ihm die Constitution:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2 N - C_6 H_4 \\ (CH_3)_2 N = C_6 H_4 \\ | \\ Cl\end{matrix} \!\!>\! C - Cl$$

zu.

Das Benzhydrol, welches durch Reduktion des Tetramethyldiamidobenzophenons entsteht (vergl. S. 113) und welches ebenfalls in Form seiner Salze einen Farbstoffcharakter besitzt, reagirt gleichfalls mit grosser Leichtigkeit auf Amine.

Bei dieser Reaktion entstehen jedoch keine Farbstoffe, sondern die Leukobasen derselben.

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4 \\ (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}H \\ OH\end{matrix} + C_6H_5N(CH_3)_2$$

Tetramethyldiamidobenzhydrol. Dimethylanilin.

$$= \begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4 \\ (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} - C_6H_4N(CH_3)_2 + H_2O.$$

Hexamethylparaleukanilin.

Triphenylmethanfarbstoffe entstehen ferner, wenn primäre, sekundäre oder tertiäre Monamine, welche Methylgruppen am Kohlenstoff oder am Stickstoff enthalten, oxydirt werden (Rosanilin, Methylviolett), ferner durch Behandlung methylfreier Benzolderivate mit Substanzen, welche einerseits wasserstoffentziehend, andrerseits kohlenstoffabgebend wirken, wie Kohlenstoffchlorid, Oxalsäure oder Jodoform (Rosolsäure, Diphenylaminblau). Sie können ferner durch direkte Einführung von Amidogruppen in das Triphenylmethan, sowie durch Condensation aromatischer Basen und Phenole mit den im Methanrest gechlorten Toluolderivaten oder mit aromatischen Aldehyden dargestellt werden. Hierbei entstehen in den meisten Fällen zunächst Leukoverbindungen, welche durch Oxydation in Farbstoffe übergehen.

Eine Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, welche neuerdings technische Wichtigkeit erlangt hat, besteht in einer gemeinsamen Oxydation von Paradiamidodiphenylmethan (seinen Derivaten und Homologen) und einem Monamin, welches freie Parastellen enthält.

Eine eigenthümliche Klasse von Triphenylmethanfarbstoffen, die Phtaleïne, werden durch Condensation des Phtalsäureanhydrids mit Phenolen erhalten.

A. Rosanilinfarbstoffe.

Als Rosanilinfarbstoffe im weiteren Sinne müssen alle vom Triphenylmethan und seinen Analogen abgeleiteten basischen Farbstoffe angesehen werden. Wie oben bemerkt, existiren dieselben nur in Form ihrer Salze als Farbstoffe, während die sogenannten freien Basen farblose Carbinolderivate sind. Da es an einer passenden Nomenklatur für die eigentlichen Farbstoffe fehlt

und das Rosanilin z. B. häufig als Triamidotriphenylcarbinol bezeichnet wird, so haben wir hier diese Bezeichnung meistens beibehalten, obwohl, wie schon in der Einleitung bemerkt, die Carbinolbasen mit den eigentlichen Farbstoffen in Bezug auf die Constitution kaum etwas zu thun haben.

Die einfachsten stickstoffhaltigen Triphenylmethanfarbstoffe leiten sich vom Diamidotriphenylmethan ab.

Das Diamidotriphenylmethan bildet bei der Oxydation einen violetten Farbstoff. Offenbar gehört derselbe in die Reihe der hier in Frage kommenden Körper und besitzt die Constitution

$$C_6H_5 - C \begin{matrix} \diagup C_6H_4 - NH_2 \\ \diagdown C_6H_4 = NH \end{matrix}.$$

Nach Döbner (*11*) entsteht dieser Farbstoff durch Behandeln von Anilin mit Benzotrichlorid bei Gegenwart von Nitrobenzol. Durch Erhitzen mit Jodmethyl geht er in Malachitgrün über.

Die in dieser Reihe zunächst genau bekannten Körper sind als Tetramethylderivate der obigen Substanz aufzufassen.

Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol (*12*, *13*, *14*).

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle OH}{\overset{}{C}} \begin{matrix} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}.$$

Chlorid (Malachitgrün).

$$C_6H_5 - C \begin{matrix} \diagup C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4 = N(CH_3)_2Cl \end{matrix} \quad (12).$$

Die Base bildet, aus ihren Salzen durch Alkali abgeschieden, ein farbloses oder schwach graues Pulver. Aus Ligroin krystallisirt sie in glänzenden, farblosen Blättchen oder in rundlichen Aggregaten. Schmelzpunkt 120°.

Bei der Behandlung mit Säuren geht der Körper unter Abspaltung von Wasser in intensiv grüngefärbte Salze über. Da die Amidogruppen keinen ersetzbaren Wasserstoff enthalten und es nicht wahrscheinlich ist, dass der für die Wasserbildung nöthige

11) Döbner, Ber. 15 p. 234 — *12*) E. u. O. Fischer, Ber. 11 p. 950; 12 p. 796 u. 2348 — *13*) O. Döbner, Ber. 11 p. 1236 — *14*) O. Fischer, Annal. 206 p. 130.

Wasserstoff einer Methylgruppe entzogen wird, so lässt sich annehmen, dass hier der Wasserstoff des Säuremoleküls austritt, und dass die entstehenden Salze denen der quartären Ammoniumbasen analog constituirt sind.

Dem Chlorid muss demnach die oben angeführte Constitutionsformel zukommen.

Durch einen grösseren Säureüberschuss entstehen zweisäurige Salze, welche schwach gelb gefärbt sind. Die einsäurigen Salze zeichnen sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus und sind schön grüne, sehr intensive Farbstoffe (*14*).

Chlorhydrat, $C_{23}H_{24}N_2HCl$, bildet leicht lösliche, grüne Blättchen.

Sulfat, $C_{23}H_{24}N_2H_2SO_4$, krystallisirt mit $1\ H_2O$ in grünglänzenden Nadeln, wasserfrei in grünen, dicken Prismen.

Chlorzinkdoppelsalz, $C_{23}H_{24}N_2ZnCl_2$, grünglänzende Nadeln und Blättchen.

Oxalat. Grosse, grüne, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Pikrat, $C_{23}H_{24}N_2C_6H_2(NO_2)_3OH$, schwer löslich.

Aethyläther, $C_6H_5\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\overset{|}{C}}=[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$. Bildet sich beim Erhitzen der Base mit Alkohol auf 110°. Farblos. Schmelzpunkt 162°.

Jodmethylat (*14*), $C_{23}H_{25}(OCH_3)N_2\,2\,CH_3J + H_2O$. Entsteht beim Erhitzen der Base mit Jodmethyl und Methylalkohol. Farblose Nadeln.

Das Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol oder vielmehr das Anhydrid desselben entsteht durch Oxydation des Tetramethyldiamidotriphenylmethans (*12*), sowie durch Behandlung von 2 Mol. Dimethylanilin mit 1 Mol. Benzotrichlorid bei Gegenwart von 3 bis 5 Mol. Chlorzink (*13*). Es bildet sich ferner bei Behandlung von Dimethylanilin mit Benzoylchlorid (*12*) unter gleichzeitiger Einwirkung der Luft.

Die Salze des Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols finden unter dem Namen Malachitgrün, Bittermandelölgrün, sowie unter einer Reihe von Phantasienamen wichtige technische Verwendung. Vor dem älteren Methylgrün hat das Bittermandelölgrün den Vortheil, dass es fast die dreifache Farbstärke besitzt, dass es in der Hitze nicht verändert wird und sich ausserdem leichter auf Wolle

färbt. In den Handel kommt meistens das Chlorzinkdoppelsalz oder das Oxalat.

Das Malachitgrün wurde zuerst von O. Fischer (*12*) durch Oxydation des Tetramethyldiamidotriphenylmethans erhalten. Kurze Zeit darauf stellte es Döbner durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin dar, ein Verfahren, welches patentirt (*13*, *15*) und zur technischen Darstellung des Produkts benutzt wurde. Eine Darstellung aus dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan schien damals nicht ausführbar, weil der zur Erzeugung dieser Base nöthige Benzaldehyd noch zu schwierig zu beschaffen war. Die Schwierigkeiten, welche mit der fabrikmässigen Darstellung des Bittermandelöls verbunden waren, wurden jedoch sehr bald überwunden, und gegenwärtig ist das Benzotrichloridverfahren, welches sehr wenig glatte Resultate giebt, vollständig verlassen. Die Darstellung des Malachitgrüns im Grossen ist gegenwärtig folgende:

Man stellt durch Erhitzen von 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. Dimethylanilin, unter Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure, die Triphenylmethanbase dar.

Das früher zur Condensation angewandte Chlorzink wird wohl nicht mehr benutzt. Es hat sich herausgestellt, dass man nur soviel von obigen Säuren anwenden darf, als nöthig ist, um etwa zwei Drittheile des Dimethylanilins in das betreffende Salz zu verwandeln. Ueberschüssige Salzsäure führt zur Bildung eines Dimethylamidobenzhydrols:

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2N\,C_6H_4 - \underset{\displaystyle H\ \ OH}{\overset{}{C}} - C_6H_5 \end{array} \quad (16).$$

Die Leukobase wird in Form ihres salzsauren Salzes unter Zusatz von etwas Essigsäure in verdünnter Lösung mit Bleisuperoxyd oxydirt. Man entfernt zunächst aus der Lösung das Blei, indem man es durch Zusatz von Natriumsulfat in Bleisulfat verwandelt und fällt den Farbstoff durch Zusatz von Chlorzink und Kochsalz in Form des Chlorzinkdoppelsalzes, oder man scheidet durch Zusatz von Alkalicarbonat die Carbinolbase ab, welche durch Lösen mit Oxalsäure in das Oxalat verwandelt wird.

---

15) D. R. P. 4322 v. 26. Febr. 1878; Friedl. I p. 40 — *16*) Albrecht, Ber. 21, 3292.

Nitroderivate des Malachitgrüns (*17*, *18*).

Die Paranitroverbindung entsteht durch Oxydation des aus Paranitrobenzaldehyd und Dimethylanilin dargestellten Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethans, sowie durch Behandlung von Dimethylanilin mit Paranitrobenzoylchlorid (*17*) bei Gegenwart des Luftsauerstoffs.

Die Base $C_{23} H_{25} (NO_2) N_2 O$ krystallisirt in gelben Prismen. Die Salze sind schön grün gefärbt, werden jedoch schon durch Wasser zersetzt. Bei vorsichtiger Reduktion gehen sie in einen violetten Farbstoff (Tetramethylpararosanilin) über, bei vollständiger Reduktion bilden sie Tetramethylparaleukanilin.

Die Metaverbindung (*19*, *18*) entsteht durch Oxydation des aus Metanitrobenzaldehyd und Dimethylanilin erhaltenen Nitrotetramethyldiamidotriphenylcarbinols. Sie ist der vorigen ähnlich, geht jedoch bei der Reduktion nicht in einen violetten Farbstoff über.

Tetraäthylgrün (*20*).

Die Salze dieser Base kommen als Farbstoffe unter dem Namen „Brillantgrün“ in den Handel. Das Chlorzinkdoppelsalz bildet grünglänzende Nadeln,

das Sulfat: $C_{27} H_{32} N_2 H_2 SO_4$, goldglänzende Prismen. Die Nüance des Farbstoffes ist etwas gelbstichiger als die des vorigen.

Auch Sulfosäuren (*21*, *22*) der genannten Körper, sowie im Benzolkern gechlorte Derivate (*23*) derselben, haben als Farbstoffe Verwendung gefunden.

Säuregrün S.

Unter der Bezeichnung „Säuregrün S“ kommt z. B. die Sulfosäure eines Diäthyldibenzyldiamidotriphenylcarbinols in den Handel. Man stellt aus Aethylbenzylanilin und Benzaldehyd zunächst eine Leukobase dar, verwandelt diese in eine Sulfosäure und führt sie durch Oxydation in den Farbstoff über.

---

17) E. u. O. Fischer, Ber. 11, 950; 12, 796 u. 2348 — *18*) O. Fischer u. J. Ziegler, Ber. 13 p. 672 — *19*) Böttinger, Ber. 12 p. 975 — *20*) O. Fischer, Ber. 14 p. 2521 — *21*) D. R. P. 6714 v. 27. Okt. 1878; Friedl. I p. 117 — *22*) D. R. P. 10410 v. 10. Juni 1879 — *23*) D. R. P. 4988 v. 6. Juni 1878.

Die Sulfogruppe tritt hier in den Kern des Benzylrestes, welcher sich überhaupt als sehr leicht angreifbar erwiesen hat. Auch durch Combination der Aethyl- oder Methylbenzylanilinsulfosäure mit Benzaldehyd und Oxydation der erhaltenen Leukoverbindung sind ähnliche Farbstoffe dargestellt worden.

Patentblau (Sulfosäure des hydroxylirten Malachitgrüns (*24, 24a*).

Eigenthümliche grünlichblaue Farbstoffe lassen sich dadurch erhalten, dass in den nicht amidirten Benzolkern eine Hydroxylgruppe, und zwar in Metastellung zum Methankohlenstoff, eingeführt wird.

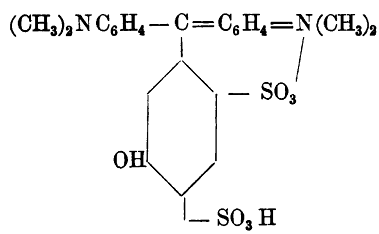
Man erhält diese Körper, indem man die Condensationsprodukte von Dimethylanilin oder analogen Basen mit m Nitrobenzaldehyd (siehe oben) reducirt und die entstandene Amidogruppe durch Diazotiren und Kochen mit Wasser in das Hydroxyl umwandelt. Durch Behandeln der entstehenden Leukobase mit Schwefelsäure wird dieselbe in eine Disulfosäure übergeführt und aus dieser durch Oxydation der Farbstoff erhalten.

Die entstehenden Farbstoffsäuren enthalten die eine Sulfogruppe in Parastellung, die andere in Orthostellung zum Methankohlenstoff. Durch diese Configuration erhält der Körper Eigenschaften, welche von denen der übrigen sulfonirten Triphenylmethanfarbstoffe völlig abweichen. Diese entsprechen sonst nur im freien Zustande den gefärbten Anhydriden, während ihre neutralen Salze ungefärbt und ohne Zweifel Carbinolverbindungen sind. Die Disulfosäure des Oxymalachitgrüns aber wird durch verdünnte Alkalien nicht verändert, ein Umstand, welcher hauptsächlich die grosse Wichtigkeit, welche das Produkt für die Färberei erlangt hat, bedingt. Schon in der zweiten Auflage dieses Buches haben wir die Ansicht ausgesprochen, dass die Eigenschaften des Patentblaus nicht durch das Hydroxyl, sondern durch die eigenthümliche Configuration der Sulfogruppe bedingt sind.

---

24) Farbwerke Höchst D. R. P. 46384 — *24a*) Erdmann, Annal. 294 p. 376.

Obwohl der Farbstoff eine Disulfosäure ist, verhält er sich doch wie eine einbasische Säure. Dieser Umstand liess von Anfang an vermuthen, dass eine Sultonbindung zwischen der einen Sulfogruppe und dem Hydroxyl stattfindet; diese Annahme erwies sich jedoch als unhaltbar, denn es zeigte sich, dass hier das Hydroxyl entbehrlich ist und eine Sulfogruppe in Orthostellung zum Methankohlenstoff die Alkalibeständigkeit bedingt. So zeigte Sandmeyer, dass sich mit der Orthosulfosäure des Benzaldehyds Farbstoffe darstellen lassen, welcke die Alkalibeständigkeit des Patentblaus, aber kaum saure Eigenschaften besitzen. Eine Sultonbindung zwischen Sulfosäure, und Carbinolsauerstoff wäre hier unwahrscheinlich, denn derartige Körper dürften kaum die Eigenschaften eines Farbstoffes besitzen. Wahrscheinlich ist hier eine Bindung zwischen der Orthosulfogruppe und der Dimethylammoniumgruppe entsprechend der Formel:



Ein anderes Verfahren zur Darstellung analoger Produkte wurde von Nölting entdeckt. Derselbe fand, dass bei der Combination von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Aminen von be setzter Parastelle (vergl. S. 124) der Methankohlenstoff zur Amidogruppe in Orthostellung tritt, wenn die Combination in salzsaurer Lösung, in Metastellung hingegen, wenn sie in concentrirter Schwefelsäure vorgenommen wird (*25*). Durch Combination des Carbinols mit Paratoluidin in der Metastellung entsteht so ein Homologes des durch Reduktion der m Nitroleukobase erhaltenen Körpers, und dieses kann wie jener durch Diazotiren und Aufkochen mit Wasser in die entsprechende Hydroxylverbindung übergeführt werden.

Ein Patentblau, in welchem das Dimethylanilin durch Mono-

---

25) Nölting, Ber. 24 p. 3126.

äthyl-Orthotoluidin ersetzt ist, kommt unter dem Namen Cyanol in den Handel (*26*).

Durch Combination der oben erwähnten Benzaldehyd-Orthosulfosäure mit Aethylbenzylanilin entsteht eine Leukobase, welche durch nachträgliches Sulfoniren (in den Benzylgruppen) und Oxydation in einen Farbstoff von sehr rein blauer Nüance übergeführt wird. Derselbe kommt unter dem Namen Erioglaucin (Geigy) in den Handel.

Durch Oxydation mit Eisenchlorid gehen die Körper der Patentblaureihe in neue werthvolle Farbstoffe über, welche den Namen Cyanine erhalten haben.

Durch Einführung von Chloratomen in den freien Benzolkern des Malachitgrüns entstehen blaue Farbstoffe, welche jedoch nicht die Alkaliechtheit des Patentblaus zeigen. Unter dem Namen „Firnblau“ kommt z. B. ein aus Dichlorbenzaldehyd erhaltener Farbstoff in den Handel (*27*).

Durch Condensation der alkylirten Benzhydrole mit Carbonsäuren, Phenolen und deren Sulfosäuren, ferner mit Naphtalinsulfosäuren entstehen Leukoverbindungen, welche durch Oxydation in Triphenylmethanfarbstoffe übergeführt werden (*28*).

Vermuthlich sind einige von der Firma Bayer & Co. in Elberfeld in den Handel gebrachte Druckfarbstoffe (für Chrombeize) in ähnlicher Weise durch Combination des Benzhydrols mit Benzoësäure und ihren Derivaten dargestellt worden.

Auch durch Combination der amidirten Diphenylmethane und Benzhydrole mit Pyrogallol und einigen Dioxynaphtalinen sind Farbstoffe von beizenfärbenden Eigenschaften hergestellt worden (*29*).

Triphenylmethan-Azofarbstoffe.

Das durch Reduktion des m Nitro-Tetramethyldiamidotriphenylmethans dargestellte Tetramethyl-Triamidotriphenylmethan lässt sich durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung verwandeln, welche mit Phenolen und Aminen zu Azokörpern combinirt werden

---

26) D. R. P. 73717, Cassella & Co. — *27*) D. R. P. 71370 v. 10. Dec. 92 — *28*) D. R. P. 58483, 58969, 60606 — *29*) D. R. P. 59868, Ges. f. chem. Ind. Basel.

kann. Durch Oxydation erhält man daraus Farbstoffe, welche sowohl Triphenylmethan- als Azofarbstoffe sind.

Durch Combination der erwähnten Diazoverbindung mit Salicylsäure und nachherige Oxydation entsteht ein Farbstoff, welcher eine dem Malachitgrün ähnliche Nüance besitzt und als Salicylsäure-Azomalachitgrün aufgefasst werden kann:

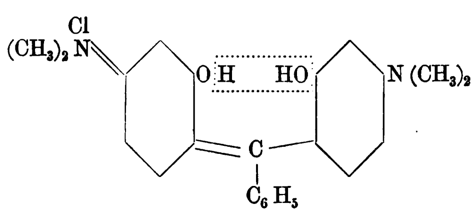
$$\begin{matrix} HOOC \\ HO \end{matrix} > C_6H_3 - N = \overset{1}{N} - C_6H_4 - \overset{3}{C} \begin{matrix} \diagup C_6H_4 = \overset{R}{N}(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4\,N(CH_3)_2. \end{matrix}$$

Vermöge des darin enthaltenen Salicylsäurerestes zeigt der Körper die Eigenschaft eines Beizenfarbstoffes. Er findet unter dem Namen „Azogrün“ als Druckfarbstoff auf Chrombeize Verwendung. Seine Seifenechtheit lässt jedoch zu wünschen übrig (*30*).

Rosamine (*31*).

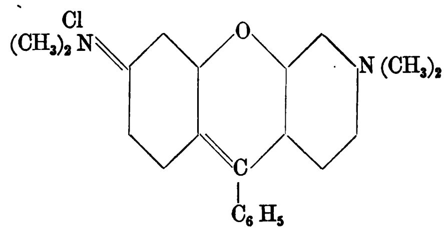
Diese Körper, welche sich ebenfalls vom Diamidotriphenylmethan ableiten, unterscheiden sich von den Farbstoffen der Malachitgrünreihe durch das Vorhandensein eines die amidirten Kerne bindenden Sauerstoffatoms. Sie können andrerseits als Pyronine (siehe Seite 117) aufgefasst werden, in welchen das im Methankohlenstoff vorhandene Wasserstoffatom durch eine Phenylgruppe ersetzt ist. Ihr ganzer Charakter lässt auf eine Zusammengehörigkeit mit den Pyroninen schliessen.

Sie bilden sich, wenn man in dem zur Darstellung des Malachitgrüns dienenden Benzotrichloridverfahren das Dimethylanilin durch Dimethylmetaamidophenol ersetzt. Dabei entsteht wohl zunächst ein dihydroxylirtes Malachitgrün, welches sich entsprechend dem nachfolgenden Schema anhydrisirt:



---

30) Patentanm. Bayer & Co.; Friedl. II p. 51 — *31*) Heumann u. Rey, Ber. 21 p. 3001.



Rosamin (Chlorid).

Die Salze des Rosamins bilden blaurothe Lösungen mit gelber Fluorescenz. Concentrirte Säuren färben sie orangeroth.

Auf Seide erzeugen sie ein blaustichiges Rosa mit gelber Fluorescenz.

Durch Uebersättigen mit Alkalilauge bildet sich die farblose Carbinolbase:

$$C_{23}\,H_{23}\,N_2\,(OH)_3 \text{ (vermuthlich } C_{23}\,H_{23}\,N_2\,O\,.\,OH + H_2\,O).$$

Die alkalische Lösung färbt ungebeizte Baumwolle roth.

Das entsprechende Aethylderivat wird in analoger Weise aus Diäthylmetaamidophenol gewonnen.

Die Rosamine entstehen auch durch Erhitzen der Resorcinbenzoïne (siehe unten) mit Dimethyl- bezw. Diäthylamin. Ein praktisches Interesse haben dieselben nicht erlangt.

Triamidotriphenylcarbinol, Pararosanilin.

$$H_2N - C_6H_4 - \underset{\displaystyle OH}{\overset{}{C}} \begin{matrix} \diagup C_6H_4NH_2 \\ \diagdown C_6H_4NH_2 \end{matrix}.$$

Anhydrid desselben in Form der gefärbten Salze. Salze, z. B. das Chlorhydrat:

$$H_2N - C_6H_4 - C \begin{matrix} \diagup C_6H_4NH_2 \\ \diagdown\!\diagdown C_6H_4 = NH\,HCl \end{matrix}.$$

Die Amidogruppen stehen hier zum Methankohlenstoff in der Parastellung. Das Pararosanilin entsteht durch Erhitzen von 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Paratoluidin (*32*) mit Arsensäure, Quecksilberchlorid und anderen Oxydationsmitteln, durch partielle Reduktion von Trinitrotriphenylcarbinol (*33*) mit Zinkstaub und Eisessig,

32) Rosenstiehl, Ann. de Chim. et Phys. (5) 8 p. 192 — *33*) E. und O. Fischer, Annal. 194 p. 274.

durch Oxydation des Triamidotriphenylmethans (*33*) (Paraleukanilin), sowie durch Erhitzen der Pararosolsäure (*34*) (Aurin) mit Ammoniak auf 120°, ferner durch Erhitzen von reinem Anilin mit Kohlenstofftetrachlorid, sowie mit Aethylenchlorid oder Jodoform. Es bildet sich ferner durch Einwirkung von Paranitrobenzaldehyd (*35*), Paranitrobenzyl- (*36*) und Benzalchlorid sowie von Paranitrobenzylalkohol auf Anilin. Die Base bildet farblose, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter lösliche Blättchen. Mit einem Säuremolekül verbindet sie sich unter Wasseraustritt zu intensiv roth gefärbten Salzen. Die durch Säureüberschuss entstehenden dreisäurigen Salze sind gelb gefärbt und werden durch Wasser zerlegt. Reduktionsmittel führen es in Paraleukanilin (Triamidotriphenylmethan) über.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr zerfällt es in Anilin und Paratoluidin.

Das Pararosanilin wurde zuerst von Rosenstiehl (*37*) dargestellt, doch haben erst E. u. O. Fischer (*33*) seine Zusammensetzung erkannt.

Die oben gegebene Constitutionsformel geht aus folgenden Thatsachen hervor:

Bei der Behandlung des Pararosanilins mit salpetriger Säure entsteht eine Diazoverbindung, bei welcher alle drei Stickstoffgruppen in Diazogruppen verwandelt sind (diese ist also vermuthlich die Carbinolverbindung). Durch Kochen derselben mit Alkohol entsteht Triphenylcarbinol.

Bei vorsichtiger Reduktion des Trinitrotriphenylcarbinols (*33*) entsteht Pararosanilin, bei weiterer Reduktion Paraleukanilin.

Durch Einwirkung von Paranitrobenzaldehyd auf Anilin bei Gegenwart von Chlorzink entsteht Nitrodiamidodiphenylmethan, welches durch Reduktion in Paraleukanilin (*33*) übergeht.

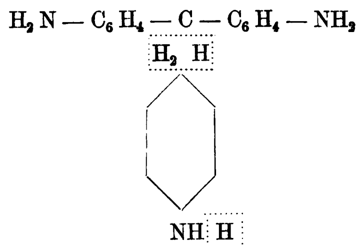
Das Pararosanilin ist im technisch dargestellten Rosanilin enthalten. Seine Salze sind im Allgemeinen denen des gewöhnlichen Rosanilins (s. weiter unten) ähnlich, meistens in Wasser etwas leichter löslich als diese.

Die synthetische Darstellung des Pararosanilins (aus Paranitro-

---

34) Dale u. Schorlemer, Ber. 10 p. 1016 — *35*) D. R. P. 16750 v. 8. Febr. 1881; Friedl. p. 57 — *36*) Ph. Greiff, D. Pat. 15120 v. 26. Jan. 1881; Friedl. p. 49 — *37*) Rosenstiehl, Annal. de Ch. et Phys. (5) 8 p. 192.

benzaldehyd etc.) (*38, 39, 40, 41*) scheint bis jetzt für die Praxis noch keine grosse Bedeutung erlangt zu haben, dagegen dürfte das Formaldehydverfahren, welches eine Synthese fast beliebiger homologer Rosaniline und ihrer Derivate gestattet, auch für die Darstellung von Pararosanilin von Wichtigkeit sein. Dasselbe beruht zunächst auf einer Darstellung von Diamidodiphenylmethan durch Einwirkung von Formaldehyd auf Anilin. Während Formaldehyd die tertiären Basen mit freien Parastellen glatt in Diphenylmethanderivate umwandelt, reagirt derselbe bei primären Basen zunächst auf die freie Amidogruppe und bildet Methylenderivate. Werden diese mit dem salzsauren Salz derselben Base erhitzt, so findet eine Umlagerung statt und es bilden sich die betreffenden Diamidodiphenylmethanderivate. Diese gehen durch Oxydation mit einem weiteren Molekül eines Amins leicht in Triphenylmethanfarbstoffe über. Aus pDiamidodiphenylmethan und Anilin entsteht z. B. durch Oydation Pararosanilin nach dem Schema:



Man kann hier sowohl das Diamidodiphenylmethan als auch das Anilin durch Homologe desselben mit unbesetzten Parastellen ersetzen und ist so in der Lage, eine grosse Anzahl von homologen und analogen Verbindungen darzustellen (*41 a*).

Methylviolett (*42*).

Unter der Bezeichnung Methylviolett kommen Produkte in den Handel, welche durch Oxydation von Dimethylanilin, häufig auch von einem Gemenge dieser Base mit Monomethylanilin dargestellt

38) D. R. P. 16 750 l. c. — *39*) Greiff l. c. — *40*) D. R. P. 16 710 vom 24. Febr. 1881; Friedl. p. 57 — *41*) D.R.P. 16766 v. 31. Dec. 1881; Friedl. p. 54 — *41a*) D.R.P. 53937 Farbw. Höchst — *42*) A. W. Hofmann, Ber. 6 p. 352.

werden. Man mischt meistens das Dimethylanilin mit Kupferchlorid oder Kupfersulfat, Essigsäure, chlorsaurem Kali und einer grossen Menge Kochsalz. Neuerdings wird meist das chlorsaure Kali fortgelassen und statt der Essigsäure Phenol hinzugefügt. In allen Fällen wird das anwesende Kupferchlorid zu Chlorür reducirt, dieses wandelt sich durch das vorhandene Kaliumchlorat oder durch den Luftsauerstoff wieder in Chlorid um und wirkt so als Oxydationsüberträger. Das Kupferchlorür zeigt nun die Eigenschaft, mit dem Methylviolett eine fast unlösliche Doppelverbindung zu bilden, während das Kupferchlorid eine solche nicht eingeht. Man zersetzte früher diese Verbindung allgemein mit Schwefelwasserstoff und trennte das lösliche Violett vom unlöslichen Schwefelkupfer. Gegenwärtig erreicht man denselben Zweck, indem man das Kupferchlorür durch Eisenchlorid in Kupferchlorid überführt, welches beim Fällen des Violetts mit Kochsalz in den Mutterlaugen bleibt.

Interessant ist vom theoretischen Standpunkt ein älteres, nunmehr verlassenes Verfahren, bei welchem die Anwendung von chlorhaltigem Material völlig vermieden wurde. Man mischte das Dimethylanilin mit Kupfersulfat, Essigsäure und Sand. Das ausgelaugte Violett wurde in Form seines Sulfats mit Natriumsulfat ausgefällt. Die völlige Abwesenheit von Chlor verhinderte hier die Bildung der schwerlöslichen Kupferchlorürdoppelverbindung, und das reducirte Kupfer wurde in Form von unlöslichem Oxydul beseitigt.

Welche Rolle in dem Violettprocess das neuerdings angewandte Phenol spielt, ist bis jetzt nicht aufgeklärt. Thatsache ist, dass die Ausbeuten durch dasselbe um ein Bedeutendes erhöht werden.

Die Bildung von Methylviolett geht ausserdem durch Einwirkung von Jod und von Chloranil auf Dimethylanilin vor sich.

Sie findet nicht statt, wenn Dimethylanilin in saurer Lösung mit Bleisuperoxyd, Braunstein oder Chromsäure oxydirt wird.

Dagegen lässt sich Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit Dimethylanilin in saurer Lösung zu Methylviolett oxydiren. Dieser Process wirft ein gewisses Licht auf den Methylviolettprocess. Vermuthlich wird bei der Oxydation des Dimethylanilins unter theilweiser Abspaltung von Methylgruppen Formaldehyd gebildet, welcher auf einen weiteren Antheil dieser Base unter Bildung von Tetramethyldiamidodiphenylmethan reagirt. Dieses wirkt dann

bei Gegenwart weiterer Oxydationsmitel auf Dimethylanilin unter Bildung von Hexamethylrosanilin ein.

Da aber ein Theil der vorhandenen Basen durch Oxydation der Methylgruppen beraubt ist, findet gleichzeitig die Bildung von niedriger methylirten Farbstoffen statt.

Das Methylviolett bildet grünglänzende, amorphe Massen, ist in Wasser leicht löslich und färbt Wolle und Seide in neutralem Bade violett. Durch einen Ueberschuss von Mineralsäure wird die Lösung des Violetts zunächst blau, dann grün und schliesslich schmutzig gelb gefärbt.

Das Methylviolett ist ein Gemenge, in welchem neben Hexamethylpararosanilin wohl hauptsächlich Pentamethyl- und Tetramethylrosanilin vorkommen. War Monomethylanilin gegenwärtig, so sind hier wohl noch niedrigere Methylirungsstufen vorhanden.

Da die blaue Nüance sich mit der Zahl der Methylgruppen steigert, so sind die blauesten Marken des Handels am reichsten an der Hexamethylverbindung. Ausserdem kommen aber noch benzylirte Violetts zur Anwendung, welche durch Einwirkung von Benzylchlorid auf die Violettbase entstehen. Nach Fischer wird hierbei das Hexamethylpararosanilin nicht angegriffen und nur die niedriger methylirten Produkte nehmen Benzylgruppen auf (*43*).

Tetramethylpararosanilin (*44*),

$$(CH_3)_2N - C_6H_4 - C \lessgtr \begin{matrix} C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 = NH \end{matrix},$$

ist jedenfalls der von Fischer durch Oxydation des Tetramethyltriamidotriphenylmethans oder durch vorsichtige Reduktion des Paranitrobittermandelölgrüns erhaltene violette Farbstoff.

Acetyltetramethylpararosanilin (*45*).

$$(CH_3)_2N - C_6H_4 - C \lessgtr \begin{matrix} C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 = N\,C_2H_3O \end{matrix}.$$

Entsteht durch Oydation des Acetyltetramethylparaleukanilins. Grüner Farbstoff. Geht durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure in Tetramethylpararosanilin über.

---

43) O. Fischer u. Körner, Ber. 16 p. 2904 — *44*) E. u. O. Fischer, Ber. 12 p. 798 — *45*) O. Fischer u. Germann, Ber. 16 p. 706.

Pentamethylpararosanilin (*43*).

$$(CH_3)_2N - C_6H_4 - C \begin{matrix} \diagup C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4 = NCH_3 \end{matrix} .$$

Das Chlorhydrat kommt im käuflichen Methylviolett vor. Man erhält es rein durch Zersetzen des Diacetylderivats mit Salzsäure.

Diacetylpentamethylpararosanilin (*43*).

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2 = \underset{\displaystyle OC_2H_3O}{\overset{|}{C}} - C_6H_4NCH_3 . C_2H_3O .$$

Entsteht beim Behandeln der rohen Methylviolettbase mit Essigsäureanhydrid. Farblose Base, welche mit Essigsäure ein grünes Salz bildet (*43*)*).

Hexamethylpararosanilin *(43, 45, 46)*,

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2 = C = C_6H_4 = \overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{N}}(CH_3)_2 ,$$

bildet einen Hauptbestandtheil des käuflichen Methylvioletts. Es entsteht ausserdem durch Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzophenon,

$$(CH_3)_2NC_6H_4 - CO - C_6H_4N(CH_3)_2 ,$$

auf Dimethylanilin unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel nach der Gleichung

$$C_{17}H_{20}N_2O + C_8H_{11}NHCl = C_{25}H_{30}N_3Cl + H_2O ,$$

ferner durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd, sowie von Chlormethylformiat auf Dimethylanilin. Auch durch gemeinschaftliche Oxydation von Tetramethyldiamidodiphenylmethan und Dimethylanilin wird es erhalten.

Seine Leukobase bildet sich durch Condensation des entsprechenden salzsauren Benzhydrols oder von Leukoauramin mit salzsaurem Dimethylanilin und kann durch Oxydation in den

46) Hofmann, Ber. 18 p. 767.

*) Letztere Thatsache ist ohne Abspaltung der einen Acetylgruppe und Austritt des Carbinolsauerstoffs nicht verständlich (d. Verfasser).

Farbstoff übergeführt werden. Es bildet sich ferner durch Erhitzen seines Chlor- und Jodmethylats (Methylgrüns) auf 110 bis 120° (*47*). Das Chlorhydrat bildet in reinem Zustande grünglänzende Krystalle, ebenso das Chlorzinkdoppelsalz.

Jodhydrat und Pikrat sind schwer löslich. Durch Reduktion geht es in Hexamethylleukanilin über.

Letzteres bildet bei 173° schmelzende Blättchen.

Allen diesen Körpern kommt die violette Farbe nur in Form ihrer einsäurigen Salze zu, während die zweisäurigen grün, die dreisäurigen schwach gelb gefärbt sind. Im einsäurigen Salz steht das Säureradikal am chromophoren Stickstoff, welcher im Hexamethylviolett quartär gebunden sein muss.

Solche Verbindungen sind nur dann violett gefärbt, wenn sie ausser dieser Ammoniumgruppe zwei weitere basische Stickstoffatome in Parastellung zum Methankohlenstoff enthalten.

Wird eines derselben entfernt, acetylirt, oder an Säure gebunden, so geht die violette Färbung in eine grüne über. Dieselbe Umwandlung tritt ein, wenn dieser Stickstoff in einen Chinolinring eingeführt wird.

Unter dem Namen „Säureviolett" kommen verschiedene Farbstoffe in den Handel, welche wohl in den meisten Fällen als Sulfosäuren benzylirter Methylviolette aufgefasst werden müssen.

Methylviolett lässt sich durch rauchende Schwefelsäure kaum in eine Sulfosäure verwandeln, besser gelingt dieses, wenn man die Leukoverbindung sulfonirt und nachträglich oxydirt.

Benzylirte Violette sulfoniren sich jedoch leichter, namentlich in Form ihrer Leukoverbindungen; ohne Zweifel tritt dabei die Sulfogruppe in den Benzolkern der Benzylgruppe ein.

Aus den Sulfosäuren alkylirter Diamidodiphenylmethane ist durch gemeinschaftliche Oxydation mit Aminen und deren Sulfosäuren eine ganze Reihe von derartigen Farbstoffen dargestellt worden. So entsteht namentlich aus der Benzyläthylanilinsulfosäure, wenn sie durch Formaldehyd in das entsprechende Diphenylmethan verwandelt und dieses mit einem weiteren Molekül derselben Sulfosäure zusammen oxydirt wird, ein sehr schöner Säurefarbstoff, welcher unter dem Namen Formylviolett in den Handel kommt.

---

47) Hofmann, Compt. rend. 54 p. 428.

Methylgrün. Chlormethylat des Hexamethylpararosanilinchlorids (*48*, *49*).

$$(CH_3)_2N - C_6H_4 - C \begin{array}{l} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2CH_3Cl \\ \diagdown C_6H_4 = N(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad\quad Cl \end{array}.$$

Das Chlorid oder Jodid bildet sich bei Behandlung des käuflichen Methylvioletts mit Chlor- oder Jodmethyl. Dabei wird das Tetra- und Pentamethylrosanilin zunächst in Hexamethylrosanilin übergeführt, welches letztere 1 Mol. Jod- oder Chlormethyl addirt.

Für die technische Darstellung bedient man sich ausschliesslich des Chlormethyls.

Man leitet in eine alkoholische Lösung von Methylviolett, welche auf 40° erwärmt und durch successiven Zusatz von Natronlauge stets neutralisirt wird, einen langsamen Strom von Chlormethyl. Die Anwendung von Autoklaven ist dabei nicht nöthig, da sich bei dieser Temperatur das Chlormethyl in genügendem Maasse in Alkohol löst und fast keinen Druck erzeugt.

Nach vorsichtigem Abdestilliren des Alkohols wird in Wasser gelöst und durch Zusatz von Soda oder Kreide und Kochsalz das noch vorhandene Violett gefällt.

Durch Zusatz von Chlorzink schlägt man nun das Methylgrün in Form seines Zinkdoppelsalzes nieder, welches häufig durch Abwaschen mit Amylalkohol von dem noch anhaftenden Violett befreit wird.

In den Handel kommt das Methylgrün meist in Form des Chlorzinkdoppelsalzes.

Dasselbe bildet grünglänzende Krystallblätter.

Jodid. In Wasser leicht lösliche, grüne Nadeln. $C_{26}H_{33}N_3J_2$ (*48*).

Pikrat. Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in Alkohol (*48*). $C_{26}H_{33}N_3[C_6H_2(NO_2)_3OH]_2$.

Die Base $C_{26}H_{35}N_3O_2$, durch Einwirkung (*48*) von Silberoxyd auf die Chlor- oder Jodverbindung erhalten, ist farblos. Ihre alkalische Lösung bleibt beim Ansäuern anfangs farblos, erst beim Erwärmen tritt Salzbildung und Färbung ein. Die Salze des Methylgrüns verlieren beim Erhitzen auf 110—120° allmählich Chlor-

---

48) Hofmann, Ber. 6 p. 352 — *49*) O. Fischer u. Körner, Ber. 16 p. 2904.

resp. Jodmethyl (*48*) und verwandeln sich in das violette Hexamethylrosanilinchlorid. Ein dem Methylgrün analoges Bromäthylat wird in ähnlicher Weise durch Einwirkung von Bromäthyl auf Methylviolett dargestellt. Das in den Handel kommende Zinkdoppelsalz hat vermuthlich die Zusammensetzung $C_{25}H_{30}N_3ClC_2H_5BrZnCl_2$.

Dieses Aethylgrün bietet vor dem Methylgrün den Vortheil einer gelbstichigen Nüance. Methylgrün und Aethylgrün färben auf Seide und tannirte Baumwolle, nicht aber direkt auf Wolle. Um letztere damit zu färben, muss man das Bad entweder durch Zusatz von Ammoniak alkalisch machen, oder man muss die Wolle zuvor durch Einlegen in eine angesäuerte Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit fein zertheiltem Schwefel imprägniren. Auf der Faser erkennt man sie leicht durch die Umwandlung in Violett, welche sie beim Erhitzen erleiden.

Das Methyl- und Aethylgrün sind gegenwärtig durch die farbkräftigeren und billigeren Bittermandelölgrüne fast vollständig verdrängt worden.

Wie schon oben (s. Methylviolett) bemerkt, ist die grüne Farbe durch die Absättigung eines der drei Stickstoffatome des Methylvioletts bedingt. Wird diese Absättigung durch ein zweites Säuremolekül bewirkt, so entsteht ein gleichfalls grün gefärbtes Salz, welches aber beim Behandeln mit Wasser unter Säureabspaltung in die violette Verbindung übergeht. Hier ist diese Absättigung durch Chlor- bezw. Jodmethyl bewirkt und das so gebildete Salz ist nach Art der quarternären Ammoniumverbindungen beständig. Die Spaltung findet erst bei stärkerem Erhitzen statt und hierbei erleidet das Grün eine Umwandlung in Violett.

Im Malachitgrün ist diese Stickstoffgruppe überhaupt nicht vorhanden. Die Absättigung der basischen Eigenschaften scheint demnach mit einer gänzlichen Entfernung dieser Gruppe gleichbedeutend zu sein.

Methyl- und Aethylgrün wird in Lösung durch überschüssige Säuren gelb gefärbt. Alkalihydrat im Ueberschuss bewirkt nach einiger Zeit Entfärbung. Die käuflichen Produkte sind häufig mit Methylviolett verunreinigt, welches beim Schütteln der grünen Lösung mit Amylalkohol in diesen übergeht und ihm eine violette Färbung ertheilt.

Triamidodiphenyltoluylcarbinol, Rosanilin, Fuchsin (*50*, *51*, *52*).

$$\overset{H_2N\diagdown}{CH_3 - C_6H_3} - \underset{OH}{\overset{|}{C}}\begin{matrix} \diagup C_6H_4NH_2 \\ \diagdown C_6H_4NH_2 \end{matrix}.$$

Das Rosanilin, das Homologe des Pararosanilins, bildet sich bei Oxydation gleicher Moleküle Orthotoluidin, Paratoluidin und Anilin.

Als Oxydationsmittel können Zinnchlorid, Quecksilberchlorid oder Nitrat, Arsensäure und Nitrobenzol dienen. Für seine technische Darstellung haben hauptsächlich Quecksilbernitrat, Arsensäure und Nitrobenzol Verwendung gefunden; gegenwärtig benutzt man ausschliesslich die beiden zuletzt genannten Agentien.

Für das Arsensäureverfahren erhitzt man in einem mit Rührer und Destillationsvorrichtung versehenen eisernen Kessel ein den oben angedeuteten Verhältnissen nahe kommendes Basengemisch (Anilin für Roth) mit einer syrupdicken Arsensäurelösung (etwa 70 % Arsensäureanhydrid enthaltend) auf 170—180°. Ein Theil des Basengemisches destillirt mit Wasser während der Operation, welche 8—10 Stunden in Anspruch nimmt, über. Sobald die Schmelze eine gewisse Beschaffenheit erlangt hat, lässt man sie ausfliessen und zerkleinert sie nach dem Erkalten. Dieselbe wird nun in geschlossenen Kesseln unter Druck mit Wasser ausgekocht, während man die vorhandene Arsensäure und arsenige Säure durch Zusatz von Kalk theilweise neutralisirt. Unter Zusatz von Kochsalz wird dann das salzsaure Rosanilin krystallisirt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Das Fuchsin des Handels ist, wenn es nach dem Arsensäureverfahren dargestellt wurde, stets etwas arsenhaltig.

Für den Nitrobenzolprocess erhitzt man Anilin für Roth mit Salzsäure, Nitrobenzol und Eisen in ähnlicher Weise. Das Eisen dient hier zur Einleitung des Processes, da das gebildete Eisen-

---

50) D.R.P. 16766 v. 31. Dec. 1881; Friedl. I p. 54 — *51*) E. u. O. Fischer, Annal. 194 p. 274 — *52*) Hofmann, Compt. rend. 54 p. 428, 56 p. 945 u. 1033, 57 p. 1131; Jahresber. 1862 p. 347.

chlorür durch das Nitrobenzol zu Chlorid oxydirt wird, welches seinerseits wieder oxydirende Wirkung ausübt.

Das Nitrobenzol scheint hier nur oxydirende Wirkung auszuüben, selbst aber nicht bei der Rosanilinbildung mitzuwirken, sondern in indulinartige Farbstoffe überzugehen.

Ersetzt man das Nitrobenzol z. B. durch ein Chlornitrobenzol, so entsteht ebenfalls Rosanilin, aber kein Chlorderivat desselben (*53*).

Auch durch den Formaldehydprocess lässt sich das Rosanilin darstellen. Merkwürdigerweise scheinen die aus oToluidin und Diamidodiphenylmethan einerseits und Anilin und Diamidophenyltolylmethan andererseits dargestellten Rosaniline nicht identisch zu sein, eine Thatsache, die sich nur durch eine verschiedene Lage der chromophoren Gruppe erklären lässt. Diese müsste einmal am Benzol-, das andere Mal am Toluolrest stehen.

Durch den Formaldehydprocess sind auch höhere Homologe des Fuchsins (z. B. die vom Phenylditoluyl- und Tritoluylmethan abgeleiteten Körper) zugänglich geworden, von denen sich namentlich das Tritoluylderivat durch leichtere Löslichkeit vor dem gewöhnlichen Fuchsin vortheilhaft auszeichnet und unter dem Namen „Neufuchsin“ (Höchster Farbwerke) bedeutende technische Verwendung findet.

Rosanilinartige Farbstoffe entstehen aus vielen Basen durch Oxydation bei Gegenwart von Anilin, sowie von Paratoluidin. Bei Anwendung des Letzteren müssen die Amine freie Parastellen enthalten, aber nicht alle Basen, bei denen diese Bedingung zutrifft, liefern Rosanilin.

Nach Versuchen, welche theils von Rosenstiehl, theils von Nölting angestellt worden sind, lassen sich die bei dem Rosanilinbildungsprocess obwaltenden Gesetzmässigkeiten folgendermaassen ausdrücken:

Alle in Parastellung zur Amidogruppe methylirten Amine liefern mit geeigneten parafreien Aminen Rosanilin.

Letztere Amine dürfen, ausser der unbesetzten Parastelle, auch keine besetzte Metastelle (zu NH_2) enthalten.

Von bekannten Aminen entspricht diesen Bedingungen nur: Anilin, oToluidin und Xylidin $\overset{1}{N}H_2 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{6}{C}H_3$.

53) Lange, Ber. 18 p. 1918.

Mit metasubstituirten Aminen lassen sich jedoch auf dem Wege der Benzhydrolcondensation Farbstoffe der Rosanilinreihe darstellen.

Rosanilinbase (*52*).

$C_{20}H_{21}N_3O$.

Das freie Rosanilin krystallisirt in farblosen, an der Luft sich rothfärbenden Blättchen. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem, noch leichter in Alkohol. In Aether ist es schwer löslich.

Rosanilin vermag beim Kochen mit verdünnter Salmiaklösung das Ammoniak auszutreiben, andererseits fällt Ammoniak in der Kälte aus einer Lösung seiner Salze die Base.

Für seine Darstellung kocht man das salzsaure Salz mit der berechneten Menge Kalk oder Aetznatron und viel Wasser. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt die Base in fast farblosen, an der Luft bräunlich werdenden Blättchen aus. Erhitzt man Rosanilin mit Wasser auf 235°, so entsteht Phenol, Ammoniak und eine bei 176° schmelzende Base $C_{20}H_{20}N_2O_2$ und eine Säure $C_{20}H_{19}NO_3$ (*52a*).

Bei 270° entsteht Ammoniak, Phenol und Dioxybenzophenon, $HOC_6H_4COC_6H_4HO$ (?). Durch 14tägiges Kochen mit Salzsäure wird es, ebenso wie Pararosanilin, in das pDiamidobenzophenon übergeführt.

Die Salze (*54*) des Rosanilins entstehen wie beim Pararosanilin unter Wasseraustritt. Die einsäurigen sind intensiv roth gefärbt, die zweisäurigen gelbbraun (*54*). Durch salpetrige Säure werden die Salze analog dem Pararosanilin in tertiäre Diazoverbindungen übergeführt (*55*).

Chlorhydrat, $C_{20}H_{19}N_3HCl$. Grössere grünglänzende Oktaeder oder rhombische Tafeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Leicht in Alkohol. Nach Rosenstiehl entsteht durch Behandlung des Rosanilins mit gasförmiger Salzsäure ein Tetrachlorhydrat desselben:

52a) Liebermann, Ber. 5 p. 144, 6 p. 951, 11 p. 1435 u. 16 p. 1927 — *54*) E. u. O. Fischer, Ber. 12 p. 798 — *55*) E. u. O. Fischer, Annal. 194 p. 274.

$C_{20}H_{19}N_3(HCl)_3$. Braungelbe Nadeln, leicht löslich. Wird durch Wasser, sowie durch eine Temperatur von 100° zersetzt.

Platinsalz, $(C_{20}H_{20}N_3Cl)_2(PtCl_4)_3$.

Bromhydrat, $C_{20}H_{19}N_3HBr$. Schwerlöslich.

Sulfat, $(C_{20}H_{19}N_3)_2H_2SO_4$. Grünglänzende Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

Acetat, $C_{20}H_{19}N_3C_2H_4O_2$. Grosse grüne Krystalle, in Wasser leicht löslich.

Pikrat, $C_{20}H_{19}N_3C_6H_2(NO_2)_3OH$. In Wasser schwer lösliche Nadeln.

Das Tannat bildet einen in Wasser unlöslichen rothen Niederschlag.

Rosanilin und Pararosanilin bilden mit schwefliger Säure und Alkalibisulfiten farblose, leicht zersetzliche Verbindungen. Durch Einwirkung von Aldehyden auf diese Körper werden eigenthümliche violette Farbstoffe gebildet. (Reaktion auf Aldehyde) (*56*).

Rosanilinsulfosäure (*57*).

(Säurefuchsin, Fuchsin S.)

Durch Einwirkung von starker rauchender Schwefelsäure auf Rosanilin bei 120° entsteht eine Disulfosäure desselben. Diese ist intensiv roth gefärbt und ihre Lösung wird nicht, wie es beim Fuchsin der Fall ist, durch einen Säureüberschuss gelb gefärbt. Die neutralen Salze, welche die Säure mit Alkali und anderen Metallen bildet, sind farblos; die sauren Salze roth gefärbt, beide in Wasser sehr leicht löslich und schwer krystallisirbar. Aus der Färbung der Säure, sowie aus der Farblosigkeit der Salze lässt sich der Schluss ziehen, dass in der freien Säure zwischen der Sulfogruppe und Amidogruppe eine Art von Salzbildung stattfindet, und dass die farblosen Salze analog der Rosanilinbase die Carbinolgruppe enthalten.

Die Rosanilinsulfosäure färbt Wolle und Seide in saurem Bade und findet in der Färberei starke Verwendung.

Sie ist namentlich wegen ihres hohen Egalisationsvermögens geschätzt. Ihre Empfindlichkeit gegen Alkalien ist aber ein Nachtheil, welcher sie für viele Zwecke unbrauchbar macht.

---

56) Victor Meyer, Ber. 13 p. 2343 — *57*) D.R.P. 2096 u. 8764.

Tetrabromrosanilin (*58*).

Durch Behandeln von Rosanilin mit Brom. Base farblos, Salze violett.

Ueber die von Hofmann untersuchten Methylderivate des Rosanilins herrscht in Folge der Arbeiten von E. und O. Fischer u. A. augenblicklich eine gewisse Unklarheit.

Wenn das Methylgrün Heptamethylpararosanilin ist, so wäre das Jodgrün nicht Penta-, sondern Heptamethylrosanilin und das daraus durch Erhitzen entstehende Violett Hexamethylrosanilin. Doch lassen die von Hofmann gefundenen analytischen Zahlen diese Annahme kaum zu. Wir führen nun für diese Körper vorläufig die älteren Formeln an, in der Voraussicht, dass weitere Untersuchungen den wahren Sachverhalt feststellen werden.

Trimethylrosanilin (*52*), $C_{20}H_{18}(CH_3)_3N_3O$.

Das Jodhydrat, $C_{23}H_{26}N_3J$, entsteht durch Erhitzen von Rosanilin mit Jodmethyl und Holzgeist. Violetter, in Wasser schwer löslicher Farbstoff.

Tetramethylrosanilin (*52*), $C_{20}H_{17}(CH_3)_4N_3O$.

Das Jodür, $C_{24}H_{28}N_3J$, entsteht durch Erhitzen des Jodmethylats (Jodgrüns) auf 120°. Lange blauviolette Nadeln.

Pentamethylrosanilin (*59*) (Jodgrün).

Das Jodür, $C_{20}H_{17}(CH_3)_4N_3JCH_3J + H_2O$, entsteht durch Erhitzen von Rosanilin mit Jodmethyl und Holzgeist auf 100°. Es wird auf ähnliche Weise, wie beim Methylgrün angegeben, von noch vorhandenem Violett getrennt.

Das Jodür bildet in Wasser leicht lösliche, metallglänzende Prismen, bei 100—120° scheidet es Jodmethyl ab und verwandelt sich in das violette Tetramethylrosanilin.

Das Zinkdoppelsalz, $C_{25}H_{31}N_3Cl_2ZnCl_2$, bildet grosse grüne Krystalle. Die Lösung wird durch Säure gelbbraun.

$C_{25}H_{31}N_3Cl_2PtCl_4$, brauner Niederschlag.

Pikrat, $C_{25}H_{29}N_3C_6H_2(NO_2)_3OH$. Kupferglänzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche Prismen.

58) Caro u. Gräbe, Annal. 179 p. 203.

Das Jodgrün fand vor der Entdeckung des Methylgrüns als Farbstoff starke Verwendung.

Hexamethylrosanilin (*59*). Das Jodür, $C_{20}H_{14}(CH_3)_6N_3J$, entsteht unter gleichzeitiger Bildung von Octomethylleukanilin beim Erhitzen des Jodgrüns mit Holzgeist im Rohr auf 100°. Braungrüne Nadeln. Violetter Farbstoff, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Triäthylrosanilin (*52*), $C_{20}H_{18}(C_2H_5)_3N_3O$, Hofmann's Violett.

Das Jodür entsteht durch Erhitzen von Rosanilin mit Jodäthyl und Alkohol.

$C_{26}H_{35}N_3J_2$, grünglänzende Nadeln. Löslich in Alkohol, schwieriger in Wasser. Früher in grossen Mengen dargestellter Farbstoff.

Tetraäthylrosanilin (*52*), Jodid:

$$C_{20}H_{16}(C_2H_5)_4N_3J.$$

Tribenzylrosanilinjodmethylat,

$$C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3CH_3N_3J.$$

Beim Behandeln von Rosanilin mit Benzylchlorid, Jodmethyl und Holzgeist. Grüne Nadeln, unlöslich in Wasser (*60*).

Acetylrosanilin (*61*), $C_{20}H_{18}(C_2H_3O)N_3$. Beim Erhitzen von salzsaurem Rosanilin mit Acetamid.

Löslich in Alkohol mit rother Farbe. Bildet violette Salze.

Triacetylrosanilin (*62*), $C_{20}H_{16}N_3(C_2H_3O)_3$, und

Tribenzoylrosanilin (*62*), $C_{20}H_{16}N_3(C_7H_5O)_3$,

entstehen durch Einwirkung von Acetylchlorid resp. Benzoylchlorid. Sie sind farblos, besitzen basische Eigenschaften und bilden orangefarbige Salze.

Verbindungen des Rosanilins mit Aldehyden siehe H. Schiff, Ann. 140 p. 101.

---

59) Hofmann u. Girard, Ber. 2 p. 447 — *60*) Hofmann, Ber. 6 p. 263 — *61*) Beckerhinn, Jahresb. 1870 p. 768 — *62*) Schützenberger, Matières color. Paris 1867 I p. 506.

Bei der Darstellung des Rosanilins im Grossen, unter Anwendung des einen oder andern der hier angeführten Oxydationsverfahren, ist die erzielte Ausbeute eine sehr schlechte. Es werden selten mehr als 35 % von dem angewandten Basengemisch an krystallisirtem Fuchsin erhalten. Im Uebrigen entstehen reichliche Mengen von Nebenprodukten, welche bis jetzt noch wenig studirt sind. Als steter Begleiter des Rosanilins tritt das Chrysanilin (s. unten) in geringen Mengen auf. Ausserdem entstehen verschiedene violette und blauschwarze Produkte, welche theils in Wasser, theils in Alkohol löslich, während andere in allen Lösungsmitteln unlöslich sind. Zum Theil gehen solche Körper beim Auslaugen des Fuchsins in Lösung und bleiben dann in den Mutterlaugen des Letzteren.

Bei weitem der grösste Theil findet sich jedoch in den sehr reichlichen, unlöslichen Rückständen.

Anilinblau (*63*).

Behandelt man Rosanilin in Gegenwart gewisser organischer Säuren bei einer Temperatur von ca. 180° mit überschüssigem Anilin, so treten Phenylgruppen in das Rosanilinmolekül substituirend ein, während die Amidogruppe des Anilins in Form von Ammoniak austritt. Je nach der Zahl der eintretenden Phenylgruppen sind die entstehenden Verbindungen violett oder rein blau gefärbt. Bis jetzt hat man nicht mehr als drei Phenylgruppen in das Rosanilinmolekül einführen können.

Von den erwähnten organischen Säuren hat man in der Technik Essigsäure, Benzoësäure oder auch wohl Stearinsäure angewandt. Gegenwärtig kommt jedoch ausschliesslich nur noch Benzoësäure zur Verwendung, da der Blaubildungsprocess mit derselben am glattesten verläuft, und man nur mit ihrer Hilfe im Stande ist, ein reines (grünstichiges) Blau zu erzeugen. Die Rolle, welche diese Säuren spielen, ist bis jetzt noch keineswegs aufgeklärt. Rosanilin ohne Anwendung organischer Säuren bildet mit Anilin kein Blau. Zur Einleitung des Blaubildungsprocesses ist nur eine sehr geringe Menge Benzoësäure nöthig, doch verläuft derselbe unter Anwendung einer grösseren Menge glatter und schneller. Die

63) Girard u. de Laire, Jahresb. 1862 p. 696.

Benzoësäure findet sich nach beendigtem Process unverändert wieder und kann aus der Schmelze mit geringem Verlust durch Alkalilauge ausgezogen werden.

Die Benzoësäure kann dabei nicht durch Benzanilid, das Rosanilin nicht durch Benzoylrosanilin ersetzt werden. Diese Körper spielen also nicht, wie man wohl vermuthen könnte, die Rolle von Zwischenprodukten.

Beim Blaubildungsprocess ist die Menge des angewandten Anilins von grossem Einfluss. Mit einem grossen Anilinüberschuss verläuft die Phenylirung schneller und vollständiger als mit einer geringeren Menge dieser Base. Man wird also für die Darstellung reinen Triphenylrosanilins (grünstichigen Blaus) einen möglichst grossen Anilinüberschuss (bis zum Zehnfachen der theoretischen Menge) und eine verhältnissmässig bedeutende Menge Benzoësäure anwenden müssen. Da die höheren Homologe des Anilins (namentlich Orthotoluidin) meistens weniger rein blaue (rothstichige) Derivate bilden, wird für die Blaufabrikation nur das reinste Anilin angewandt. Man verlangt von dem gegenwärtig in den Handel kommenden „Anilin für Blau“, dass es innerhalb eines Thermometergrades überdestillirt, also fast chemisch reines Anilin sei. Zur Erzeugung rothstichigen Blaus werden geringere Quantitäten von Benzoësäure und Anilin, und auch wohl weniger reine Anilinöle angewandt.

Hauptbedingung für die Herstellung eines reinen Blaus ist die einheitliche Beschaffenheit der benutzten Rosanilinbase. Besteht diese aus einem Gemenge von Homologen, z. B. Pararosanilin und dem gewöhnlichen Rosanilin, so beobachtet man eine ungleiche Phenylirung beider Basen. Das Pararosanilin phenylirt sich schneller als sein Homologes. Treibt man aber den Process bis zur vollständigen Phenylirung des Letzteren, so wird das früher gebildete Triphenylpararosanilin mittlerweile schon theilweise zersetzt sein. Man wird also aus einem solchen Gemisch schwerlich ein gutes Blau erzielen.

Die Ausführung des Blauprocesses im Grossen ist etwa folgende:

Man bringt in einen eisernen, mit Rührer und Destillationsvorrichtung versehenen Kessel das betreffende Gemisch von Rosanilinbase, Benzoësäure und Anilin und erhitzt bis auf die Siedetemperatur des Letzteren. Da das gebildete Blau in der Schmelze

in Form seiner farblosen Base enthalten ist, kann man die fortschreitende Blaubildung aus derselben nicht direkt beobachten.

Man übersättigt deshalb von Zeit zu Zeit eine herausgenommene Probe mit essigsäurehaltigem Alkohol und unterbricht die Operation, sobald die gewünschte Nüance erreicht ist. Ein zu langes Erhitzen bewirkt eine theilweise Zerstörung des Farbstoffes. Der Process dauert je nach der Natur der darzustellenden Blaumarke zwei bis vier Stunden.

Sättigt man die erhaltene Blauschmelze theilweise mit concentrirter Salzsäure ab, so krystallisirt das Chlorhydrat des Triphenylrosanilins in fast chemisch reinem Zustande aus, während die concentrirte Lösung von Anilin in salzsaurem Anilin die meisten Verunreinigungen zurückhält. Letztere werden durch völliges Absättigen mit verdünnter Salzsäure gefällt und finden als „Abfallblau“ Verwendung. Diese Methode hat jetzt ganz allgemein die früher übliche Reinigung des Blaus mit Weingeist verdrängt.

Die niedriger phenylirten Rosaniline lösen sich in Alkohol leicht, das Triphenylrosanilin dagegen sehr schwer.

Die Zahl der in den Handel kommenden Blaumarken ist eine sehr grosse, da hier einerseits der Grad der Phenylirung, andrerseits die Anzahl der Sulforeste, welche zur Erzeugung des wasserlöslichen Blaus in die verschiedenen Phenylrosaniline eingeführt werden, eine Rolle spielen. Einige derselben werden auch aus den oben erwähnten Abfallprodukten gewonnen.

I. *Monophenylrosanilin*, $C_{20} H_{20} N_3 (C_6 H_5) O$.

Chlorhydrat: bronzeglänzende Krystalle, in Alkohol mit rothvioletter Farbe löslich (*64*).

II. *Diphenylrosanilin*, $C_{20} H_{19} N_3 (C_6 H_5)_2 O$.

Salze blauviolett (*52*, *65*).

III. *Triphenylrosanilin*, *Anilinblau*, $C_{20} H_{18} N_3 (C_6 H_5)_3 O$.

Die Base ist farblos und in Alkohol leicht löslich (*52*, *63*, *66*).

Das Chlorhydrat $C_{20} H_{16} N_3 (C_6 H_5)_3 HCl$, welches technisch durch Erhitzen von Rosanilinbase mit Benzoësäure und Anilin und

64) Hofmann, N. Handwörterb. d. Ch. 1 p. 626 — *65*) Hofmann, Compt. rend. 54 p. 428, 56 p. 945 u. 1033, 57 p. 1131; Jahresb. 1862 p. 347 — *66*) Hofmann, Jahresb. 1863 p. 417.

partielle Fällung mit Salzsäure aus dieser Schmelze (s. oben) gewonnen wird, bildet grünschillernde Nadeln, welche in Wasser unlöslich sind und sich wenig in heissem Alkohol lösen. Anilin löst das Salz etwas leichter. Die alkoholische Lösung ist rein blau gefärbt.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Triphenylrosanilinsalze mit brauner Farbe. Es bildet das Ausgangsmaterial für die Darstellung des wasserlöslichen Blaus und findet hie und da als „Spritblau" Verwendung.

Das Sulfat, $[C_{20}H_{16}N_3(C_6H_5)_3]_2H_2SO_4$, ist in Alkohol fast unlöslich.

Sulfosäuren des Triphenylrosanilins (*68*).

Während das Rosanilin nur schwierig durch Behandlung mit stärkster rauchender Schwefelsäure in eine Sulfosäure übergeführt wird, geht die Bildung der Sulfosäure des Anilinblaus mit viel grösserer Leichtigkeit von statten. Es genügt eine kurze Einwirkung von englischer Schwefelsäure bei gelinder Erwärmung, um die Monosulfosäure zu bilden. Bei energischer Einwirkung treten zwei, drei, ja sogar vier Sulforeste in das Molekül ein.

Aus diesem Verhalten lässt sich schliessen, dass die Schwefelsäurereste hier nicht in den Rosanilinkern, sondern dass sie in die substituirenden Phenylgruppen eingreifen.

Die Sulfosäuren sind sämmtlich amorph und zeigen die blaue Farbe der Triphenylrosanilinsalze. Die Salze der Säuren dagegen sind farblos und daher wohl, analog dem freien Triphenylrosanilin, Carbinolderivate.

Monosulfosäure, $C_{38}H_{30}N_3(HSO_3)$,

ist das erste Einwirkungsprodukt der Schwefelsäure auf Anilinblau. Die freie Säure ist ein in Wasser unlöslicher blauer, amorpher Niederschlag. Die Salze sind farblos oder nur schwach gefärbt, in Wasser leicht löslich und nicht krystallisirbar. Das Natronsalz bildet das Alkaliblau des Handels.

Das Salz hat, abweichend von anderen Sulfosäuren, die Eigenschaft, sich aus schwach alkalischer Lösung auf der Wollen- und Seidenfaser zu fixiren.

---

67) Girard u. de Laire, Jahresb. 1862 p. 696 — *68*) Bulk, Ber. 5 p. 417.

Augenscheinlich ist es hier die basische Gruppe des Rosanilins, welche diese Fixirung veranlasst. Die direkt entstehende Färbung ist wenig intensiv, erst durch Behandlung mit verdünnter Säure (Aviviren) und dadurch bewirktes Freimachen der Sulfosäure erhält die Faser die werthvolle blaue Farbe. Das Alkaliblau kommt hauptsächlich in der Wollfärberei zur Verwendung.

Disulfosäure, $C_{38} H_{29} N_3 (HSO_3)_2$,

entsteht durch weitere Einwirkung von Schwefelsäure auf die vorige. Die Säure ist in reinem Wasser löslich, unlöslich jedoch in verdünnter Schwefelsäure und wird daher noch aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser gefällt.

Mit Basen bildet sie zwei Reihen von Salzen, von denen die sauren blau, im trockenen Zustande kupferglänzend, die neutralen wenig gefärbt sind. Das saure Natronsalz bildet den unter dem Namen „Wasserblau für Seide“ zur Verwendung kommenden Farbstoff.

Tri- und Tetrasulfosäure.

Entstehen durch längere Einwirkung von Schwefelsäure bei höherer Temperatur. Sie unterscheiden sich von der Disulfosäure dadurch, dass sie aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser nicht gefällt werden. Bei ihrer Darstellung wird deshalb die Schwefelsäure mit Kalk übersättigt, das lösliche Kalksalz vom niederfallenden Gyps getrennt und schliesslich in das Natronsalz verwandelt.

Das in den Handel kommende „Wasserblau für Baumwolle“ ist vermuthlich ein Gemenge beider Säuren oder von ihren sauren Natronsalzen.

Alle als „Wasserblau“ verwendeten Farbstoffe werden auf Wolle und Seide unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Baumwolle wird meist mit Alaun und Seife, oder auch mit Tannin und Brechweinstein gebeizt.

Aus dem Pararosanilin entsteht bei Behandlung mit Anilin und Benzoësäure ein Triphenylderivat, welches sich durch eine sehr reine, grünstichige Nüance auszeichnet. Es findet neuerdings stark technische Verwendung und scheint das Diphenylaminblau völlig verdrängt zu haben.

Homologe des Anilinblaus sind durch Einwirkung von Toluidinen auf Rosanilin unter analogen Bedingungen dargestellt worden. Dieselben besitzen meist eine rothstichige, trübe Nüance. Auch Naphtylrosaniline sind durch Einwirkung der Naphtylamine auf Rosanilin zu erhalten. Für die Farbenindustrie sind diese Körper ohne Bedeutung.

Diphenylaminblau (*69*).

Durch Erhitzen des Diphenylamins mit Sesquichlorkohlenstoff ($C_2 Cl_6$) oder Oxalsäure entsteht ein Farbstoff von sehr rein blauer Nüance.

Zur technischen Darstellung desselben erhitzt man ein Gemisch von Diphenylamin mit Oxalsäure längere Zeit auf 110—120°. Der entstandene Farbstoff, von welchem sich kaum mehr als 10 % des angewandten Diphenylamins bilden, wird durch successive Behandlung mit Alkohol, in welchem er fast unlöslich ist, gereinigt. Er kommt meistens in Form seiner höheren Sulfosäuren (Wasserblau) in den Handel und wird fast ausschliesslich in der Seide- und Baumwollfärberei angewandt.

Ob dieses Blau mit dem Triphenylpararosanilin identisch ist, wie es seiner Bildung gemäss zu vermuthen wäre, ist bis jetzt noch nicht festgestellt worden. Aehnliche, vielleicht mit dem Diphenylaminblau identische Körper entstehen durch Behandlung des Methyldiphenylamins mit Oxydationsmitteln, z. B. mit gechlorten Chinonen (*70*).

Ein anderes Blau wird durch Condensation von Diphenylamin mit Formaldehyd und Oxydation des gebildeten Diphenyldiamidodiphenylmethans mit Diphenylamin dargestellt.

Aldehydgrün.

Bei der Behandlung des Rosanilins mit Aldehyd und concentrirter Schwefelsäure entsteht ein violetter Farbstoff von unbekannter Constitution, welcher durch unterschwefligsaures Natron in saurer Lösung in einen schwefelhaltigen grünen Farbstoff übergeführt wird (*71*).*)

---

69) Girard u. de Laire, Jahresb. 1867 p. 968 — *70*) Greiff, D. R. P. 15120 v. 26. Jan. 81 — *71*) Usèbe, Journ. pr. 92 p. 337; Lauth, Bullet. de la Soc. chim. 1861 p. 78; Franz, Pat. v. 26. Juni 1861.

*) Das Aldehydgrün entdeckte Cherpin i. J. 1861 durch einen Zufall.

Man erhitzt für die Darstellung des Körpers ein Gemisch von Rosanilin, Aldehyd und Schwefelsäure, bis sich das Produkt mit blauvioletter Farbe in Wasser löst, und giesst dasselbe dann in eine sehr verdünnte Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Es scheidet sich viel Schwefel und mit diesem eine graue Substanz ab, während die filtrirte Lösung eine schön grüne Farbe besitzt. Der grüne Körper lässt sich mit Chlorzink oder essigsaurem Natron fällen, im ersteren Falle wahrscheinlich in Form des Chlorzinkdoppelsalzes, im zweiten in Form der freien Base. Auf Seide und Wolle färbt er sich nach Art der basischen Farbstoffe. Das Aldehydgrün fand vor Entdeckung des Jodgrüns in der Färberei eine ziemlich starke Verwendung. Es wurde in Form des Chlorzinkdoppelsalzes meist als Paste in den Handel gebracht oder in den Färbereien selbst dargestellt und als Lösung verwendet. Ausserdem wurde das Tannat, welches durch Fällen der Farbstofflösung mit Tannin erhalten wird, mit Essigsäure auf Kattune gedruckt und durch Dämpfen fixirt.

Nach Hofmann (*71a*) besitzt das Aldehydgrün die Zusammensetzung $C_{22}H_{27}N_3S_2O$. Das Aldehydgrün bildet ein grünes, nicht krystallinisches Pulver, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist, sich aber in schwefelsäurehaltigem Alkohol löst.

Das Aldehydgrün und das bei der Behandlung von Rosanilin mit Aldehydgrün entstehende Violett sind neuerdings Gegenstand mehrerer wissenschaftlichen Untersuchungen gewesen. Gattermann und Wichmann (*71b*) hielten letzteren Körper für ein Chinaldinderivat. v. Miller und Plöchl (*71c*) widersprechen dieser Ansicht und halten diesen für ein Trialdol-Pararosanilin. Letztere Chemiker isolirten aus dem Aldehydgrün zwei Substanzen von verschiedenem Schwefelgehalt.

Bezüglich der von ihnen, sowie von Gattermann und Wichmann aufgestellten Constitutionsformeln sei auf die Originalabhandlungen verwiesen.

Da die fraglichen Körper bisher nicht krystallisirt erhalten wurden, so muss selbst eine aus den Analysen berechnete Bruttoformel als zweifelhaft angesehen werden, um so zweifelhafter aber erscheint eine auf Grund derselben aufgestellte Constitutionsformel.

71a) Hofmann, Ber. 3 p. 761 — *71b*) Gattermann u. Wichmann Ber. 22 p. 227 — *71c*) v. Miller u. Plöchl, Ber. 24 p. 1700.

Wenn wir aus analogen Reaktionen Schlüsse ziehen wollten, könnte man die Bildung der Körper unter folgendem Gesichtspunkt betrachten:

Aldehyde erzeugen mit Rosanilin zunächst Anhydroaldehydbasen, welche, da sie den alkylirten Rosanilinen analog sind, eine violette Farbe besitzen. Man könnte nun annehmen, dass Natriumthiosulfat oder Schwefelwasserstoff auf diese Körper eine ähnliche Wirkung ausüben, wie in den verschiedenen Phasen des Methylenblauprocesses und dass hier Thiosulfo- oder Merkaptangruppen entweder in den Kern oder in die Aldehydreste eintreten.

Entgegen dieser Anschauung, die vorläufig nichts als eine Hypothese ist, wird von anderer, sehr beachtenswerther Seite die Behauptung aufgestellt, dass Aldehydgrün im reinen Zustande schwefelfrei sei und nur durch die reducirende Wirkung des Hyposulfits, welches sich auch durch andere Reduktionsmittel ersetzen lässt, entstände.

Bemerkenswerth ist, dass Formaldehyd mit Rosanilin zwar ein Violett, aber dieses mit Thiosulfat kein Grün zu bilden scheint.

Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe (*72*).

Vom Diphenylnaphtylmethan leiten sich verschiedene Farbstoffe in ähnlicher Weise ab, wie die bisher beschriebenen vom Triphenylmethan. Solche Körper entstehen namentlich durch Einwirkung substituirter Naphtylamine auf Tetramethyldiamidobenzophenon unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel.

Statt des letzteren Körpers kann ebenfalls das daraus erhaltene Chlorid und das Benzhydrol angewandt werden. Der durch Einwirkung von Phenyl-αNaphtylamin auf diese Körper erhaltene Farbstoff kommt unter dem Namen Victoriablau in den Handel, er besitzt vermuthlich die Constitution:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4 \\ (CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix} > C = C_{10}H_6 = N - C_6H_5$$

und entsteht nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2NC_6H_4CO . C_6H_4N(CH_3)_2 + C_{10}H_7NHC_6H_5 = C_{33}H_{31}N_3 + H_2O.$$

---

72) Caro u. Kern, D. R. P. 29060 v. 11. März 84; Friedl. I p. 99.

Wendet man statt des Naphtylphenylamins das p Toluyl-α Naphtylamin, p $C_7H_7NHC_{10}H_7$ an, so entsteht ein unter dem Namen „Nachtblau" zur Verwendung kommender Farbstoff.

Victoriablau und Nachtblau kommen in Form ihrer Chlorhydrate in den Handel. Sie sind schön blaue wasserlösliche Farbstoffe, welche ähnlich wie das Methylenblau die tannirte Baumwolle färben, leider jedoch nur eine geringe Lichtbeständigkeit besitzen.

Sie zeigen im Allgemeinen die Reaktionen der Rosanilinfarbstoffe. Alkalien fällen daraus die röthlich braune Base, ein Säureüberschuss führt die blaue Farbe in Gelbbraun über.

Eine Sulfosäure des Victoriablaus kommt unter dem Namen „Wollblau" (Bayer) zur Verwendung.

Als „Naphtalingrün" bezeichnen die Höchster Farbwerke einen Farbstoff, welcher durch Condensation einer Napthalindisulfosäure mit Tetramethyldiamidobenzophenon und Oxydation der entstandenen Leukokörper dargestellt wird. In Folge einer orthoständigen Sulfogruppe besitzt der Farbstoff die Alkaliechtheit des Patentblaus (siehe S. 129).

B. Rosolsäurefarbstoffe.

Diese Farbstoffe stehen zu den Rosanilinfarbstoffen in naher Beziehung und sind gewissermaassen als Rosaniline aufzufassen, in denen der Stickstoff durch sauerstoffhaltige Gruppen ersetzt ist.

Die Rosolsäurefarbstoffe sind, analog den gefärbten Salzen des Rosanilins, Anhydride eines Carbinols. So ist z. B. das Aurin, $C_{19}H_{14}O_3$, als Anhydrid eines unbekannten Trioxytriphenylcarbinols

$$HO\,C_6H_4 - \underset{\substack{|\\ HO}}{C} \begin{matrix} \diagup C_6H_4OH \\ \diagdown C_6H_4OH \end{matrix}$$ (73)

aufzufassen.

Die Körper besitzen sämmtlich sauren Charakter und sind in freiem Zustande gelb gefärbt, während sich die Salze in Wasser mit prächtig rother Farbe lösen. Da sie sich auf die Zeugfaser nur unvollkommen fixiren lassen, sind sie für die Färberei fast

73) E. u. O. Fischer, Annal. 194 p. 274.

ohne Bedeutung und finden nur in Form ihrer Lacke in der Tapeten- und Papierindustrie Verwendung.

Aurin, Pararosolsäure.

$(HO\,C_6\,H_4)_2 = C = C_6\,H_4 = O$ (*73*).

Das Aurin bildet sich durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure (*74*) auf 120—130°, ferner durch Erhitzen von Phenol mit Ameisensäure und Zinnchlorid (*75*), durch Kochen der Diazoverbindung des Pararosanilins mit Wasser (*78*), durch Erhitzen von Dioxybenzophenonchlorid (*76*) mit Phenol und durch Einwirkung von Salicylaldehyd auf Phenol bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure (*77*).*) Für seine Darstellung erhitzt man 6 Th. Phenol mit 3 Th. Schwefelsäure und 4 Th. entwässerter Oxalsäure etwa 24 Stunden auf 120—130°, kocht wiederholt mit Wasser aus, löst den Rückstand in heissem Alkohol, leitet Ammoniak ein und kocht den entstandenen Niederschlag mit Essigsäure (*79*) oder Salzsäure.

Das Aurin bildet dunkelrothe, rhombische Krystalle oder grünglänzende, rothe Nadeln. Es ist nicht schmelzbar. Es löst sich mit gelbrother Farbe in Alkohol und Eisessig, mit fuchsinrother Farbe in Alkalien. Mit Alkalibisulfiten bildet es farblose, leicht lösliche Verbindungen, welche durch Säuren zersetzt werden.

$K\,H\,S\,O_3\,C_{19}\,H_{14}\,O_3$, farblose Täfelchen.

Mit Salzsäure bildet das Aurin sehr lose Verbindungen.

Durch Reduktionsmittel wird es in Leukoaurin, $C_{12}\,H_{16}\,O_3$, (Trioxytriphenylmethan) übergeführt. Wässeriges Ammoniak verwandelt es bei 120° in Pararosanilin (*79*).

---

74) Kolbe u. Schmitt, Annal. 119 p. 169 — *75*) Nencki u. Schmitt, Journ. f. pr. Chem. (2) 23 p. 549 — *76*) Gräbe u. Caro, Ber. 11 p. 1350 — *77*) Liebermann u. Schwarzer, Ber. 9, p. 800 — *78*) Dale u. Schorlemmer, Annal. 166 p. 281; 196 p. 77 — *79*) Dale u. Schorlemmer, Ber. 10 p. 1016.

*) Nach unseren heutigen Anschauungen wäre eine Bildung von Pararosolsäure auf letzterem Wege nicht möglich. Entweder muss hier ein in Ortho hydroxylirter isomerer Körper entstanden sein, oder der angewandte Salicylaldehyd war mit Paraoxybenzaldehyd verunreinigt.

Der Verfasser.

Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es in Phenol und Dioxybenzophenon. Nebenprodukte bei der Aurindarstellung: siehe die Originalabhandlungen (*79a*).

Rosolsäure.

$$\begin{array}{l} OH\,C_6H_4 \diagdown \\ \begin{array}{l} OH \\ CH_3 \end{array} \!\!> C_6H_3 \diagup \end{array} C = C_6H_4 = O.$$

Entsteht durch Kochen der Diazoverbindung des Rosanilins, $C_{20}H_{19}N_3$, mit Wasser (*80*), ferner durch Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Kresol mit Arsensäure und Schwefelsäure (*79a*).

Vermuthlich ist die von Runge (*81*) im Jahre 1834 aus den Destillationsrückständen des rohen Phenols dargestellte „Rosolsäure" mit der hier behandelten identisch.

Die Rosolsäure bildet unschmelzbare, grünglänzende Krystalle. Sie ist fast unlöslich in Wasser und löst sich ziemlich leicht mit orangegelber Farbe in Alkohol und Eisessig. In Alkalien löst sie sich mit rother Farbe. Verbindet sich mit Bisulfiten zu farblosen, löslichen Körpern und zeigt im Uebrigen das Verhalten des Aurins. Durch Reduktionsmittel wird sie in Trioxydiphenyltoluylmethan, $C_{20}H_{18}O_3$ (Leukorosolsäure), übergeführt. Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt die Rosolsäure in Dioxyphenyltolylketon und Phenol (*82*).

Vom Aurin leiten sich zwei Produkte ab, welche unter dem Namen des „rothen Corallin (*83*) oder Päonin" und „Azulin" (*84*) technische Verwendung gefunden haben.

Ersterer Körper entsteht beim Erhitzen des rohen Aurins mit Ammoniak unter Druck, und ist vermuthlich ein Zwischenprodukt zwischen Aurin und Pararosanilin, in welchem Hydroxyle durch Amidogruppen ersetzt sind.

Das Azulin dagegen, welches durch Einwirkung von Anilin auf Aurin entsteht, dürfte ein theilweise durch Anilinreste substituirtes Aurin, vielleicht sogar unreines Triphenylazoanilin sein.

79a) Zulkowsky, Annal. 179 p. 203 — *80*) Caro u. Wanklyn, Journ. f. pr. Chem. 100 p. 49 — *81*) Runge, Poggend. Annal. 31 p. 65 u. 512 — *82*) Caro u. Gräbe, Annal. 179 p. 203 — *83*) Persoz fils, Pelouze, Trait. d. Chim. — *84*) Guinon, Marnas et Bonnet, Brev. d'invent. 1862.

Vor Entdeckung des Anilinblaus hat dasselbe ziemlich starke Verwendung gefunden.

Pittakall (Eupittonsäure).

Im Jahre 1835 beobachtete Reichenbach (*85*), dass gewisse Fraktionen des Buchenholzkreosots beim Behandeln mit Barytwasser an der Luft einen blauen Farbstoff bilden.

Die Bildung ähnlicher Produkte wurde neuerdings von Grätzel beobachtet, was Liebermann und später A. W. Hofmann zur Untersuchung derselben veranlasste.

Liebermann legte einen von ihm untersuchten Farbstoff, dessen Identität mit dem Pittakall Reichenbach's nicht völlig erwiesen wurde, den Namen Eupitton oder Eupittonsäure (*86*) bei. Durch spätere Untersuchungen von Hofmann (*87*) wurde die Constitution und die Bildungsweise des Körpers aufgeklärt.

Eupittonsäure, Hexamethoxylaurin (*86*),

$C_{19}H_8(OCH_3)_6O_3$.

Entsteht durch Einwirkung von Kohlenstoffsesquichlorid (C_2Cl_6) auf eine Lösung von 2 Mol. Pyrogalloldimethyläther und 1 Mol. Methylpyrogalloldimethyläther in alkoholischer Kalilauge bei 160 bis 170°, sowie durch Einwirkung von Luft auf die alkalische Lösung beider Aether (*87*).

Die Eupittonsäure bildet orangegelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln, welche bei 200° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet Salze, deren Lösungen blau gefärbt sind. Dieselben werden durch einen Alkaliüberschuss gefällt. Mit Schwermetallen (Pb, Sn) bildet sie blaue, schwer lösliche Lacke. Mit Säuren geht sie, analog den Rosolsäuren, lose Verbindungen ein.

Dimethyläther (*87*), $C_{25}H_{24}O_8(CH_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Natronsalz. Goldgelbe, bei 242° schmelzende Nadeln.

Diäthyläther (*87*), $C_{25}H_{24}O_9(C_2H_5)_2$. Schmelzp. 202°.

---

85) Reichenbach, Schweiger's Journ. f. Ch. 68 p. 1 — *86*) Liebermann, Ber. 9 p. 334 — *87*) Hofmann, Ber. 11 p. 1455; 12 p. 1371 u. 2216.

Diacetat (*87*), $C_{25}H_{24}(C_2H_3O)_2O_9$. Gelbe, bei 265° schmelzende Nadeln. Durch Oxydation des Pyrogalloldiäthyläthers mit Methylpyrogalloldimethyläther entsteht das der Eupittonsäure analoge Tetraäthoxyl-Dioxymethylaurin (*87*):

$$C_{19}H_8(OCH_3)_2(OC_2H_5)_4O_3.$$

Dieser Körper bildet ziegelrothe, in Aether lösliche Nadeln.

Hexamethoxyl-Pararosanilin (*87*),

$$C_{25}H_{31}N_3O_7 = C_{19}H_{13}(OCH_3)_6N_3O.$$

Entsteht, wenn die Eupittonsäure einige Stunden mit wässerigem Ammoniak unter Druck auf 160—170° erhitzt wird. Die Bildung dieses Körpers ist der Umwandlung des Aurins in Pararosanilin analog. Die entstehende Base bildet haarfeine, farblose Nadeln, welche sich an der Luft schnell blau färben. Durch Erhitzen mit Wasser wird sie unter Ammoniakabspaltung in Eupittonsäure zurückverwandelt.

Die einsäurigen Salze dieser Base sind blau, die mehrsäurigen (dreisäurigen?) gelblich gefärbt. Eine technische Verwendung haben die Eupittonsäurefarbstoffe bisher nicht gefunden.

Aurin-Tricarbonsäure (*88*).

Aurin-Tricarbonsäure und deren Homologe werden nach einem von Sandmeyer entdeckten Verfahren durch Condensation von Salicylsäure mit Formaldehyd in schwefelsaurer Lösung und gleichzeitige Oxydation dargestellt. Sie kommen unter dem Namen „Chromviolett" als Druckfarbstoff zur Verwendung. Bei der Bildung der Aurin-Tricarbonsäure werden drei Salicylsäurereste durch den Formaldehydkohlenstoff verkettet und der entstehende Körper entspricht offenbar der Formel:

$$\left(\begin{matrix}HO\,OC \\ HO\end{matrix} > C_6H_3\right)_2 = C = C_6H_3 < \begin{matrix}O \\ CO\,OH\end{matrix}.$$

Als Oxydationsmittel wird salpetrige Säure angewendet, und da diese in schwefelsaurer Lösung auf Methylalkohol unter Bildung von Formaldehyd einwirkt, so entsteht der Farbstoff auch,

---

88) D. R. P. 49 970.

wenn man Salicylsäure mit einem Gemisch von Methylalkohol, concentrirter Schwefelsäure und Natriumnitrit erwärmt.

Der Farbstoff erzeugt auf Chrombeize röthlich violette Nüancen und zeichnet sich durch grosse Seifenechtheit aus. Sie haben hauptsächlich in der Kattundruckerei Verwendung gefunden.

Vergleiche auch N. Caro (*89*).

Farbstoffe aus Benzotrichlorid und Phenolen.

Benzotrichlorid wirkt nach Döbner (*90*) auf Phenole in ähnlicher Weise wie auf Dimethylanilin. Die hier entstehenden Farbstoffe sind der Rosolsäure in ihrer Constitution verwandt, Derivate des Triphenylmethans, und enthalten ein mit dem Methankohlenstoff und einem Benzolkern gebundenes Sauerstoffatom. Sie sind jedoch durchweg nur in zwei Benzolkernen durch sauerstoffhaltige Radikale substituirt, während das dritte Benzol frei ist.

Der erste Repräsentant dieser Klasse entsteht durch Einwirkung von 2 Mol. Phenol auf 1 Mol. Benzotrichlorid und wird von Döbner als Benzaurin bezeichnet. Das Benzaurin steht zum Dioxytriphenylmethan in derselben Beziehung, wie das Aurin zum Trioxytriphenylmethan. Seine Constitutionsformel ist demnach folgende:

$$C_6H_5 - C \begin{matrix} \diagup C_6H_4OH \\ \diagdown C_6H_4 = O \end{matrix} .$$

Das Benzaurin bildet harte, metallglänzende Krusten, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Eisessig mit gelber Farbe löslich. Alkalien lösen es mit violetter Farbe, Säuren fällen es daraus in Form von gelben Flocken. Mit Alkalibisulfiten bildet es, analog den Rosolsäurefarbstoffen, eine in Wasser lösliche Verbindung.

Durch Reduktion wird es in Dioxytriphenylmethan übergeführt, welches aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln (Schmelzpunkt 161°) krystallisirt. Das Benzaurin färbt in saurem Bade Wolle und Seide gelb.

Durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Resorcin (*90*) entsteht ein analoger Körper, das Resorcinbenzeïn, $C_{19}H_{14}O_4$. Durch

---

89) N. Caro, Ber. 25 p. 939 u. p. 2671 — *90*) Döbner, Ber. 12 p. 1462 13 p. 610.

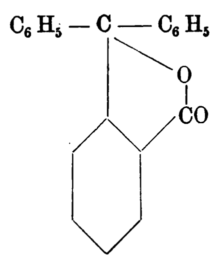
Brom wird dasselbe in das Tetrabromderivat übergeführt, welches Seide mit eosinartiger Nüance färbt.

Eine technische Verwendung haben alle diese Farbstoffe bis jetzt nicht gefunden. Dagegen wurde der aus Benzotrichlorid und Pyrogallol dargestellte Farbstoff, welcher beizenziehende Eigenschaften besitzt, unter dem Namen Anthracenviolett in den Handel gebracht.

C. Phtaleïne.

Lässt man gewisse Phenole auf Phtalsäureanhydrid einwirken, so treten für ein Sauerstoffatom der Carbonylgruppe zwei einwerthige Phenolreste unter Ablösung der Parawasserstoffe an das Kohlenstoffatom, und es entstehen die Phtaleïne, welche als Derivate des inneren Anhydrids der Triphenylcarbinol-Orthocarbonsäure aufgefasst werden müssen.

Dieses Anhydrid, das Phtalophenon:

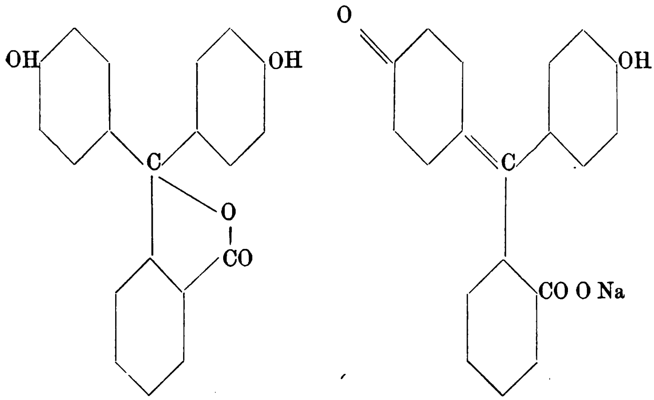


bildet sich, wenn man Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium auf das Chlorid der Phtalsäure einwirken lässt.

Die Phtaleïne gehen bei der Reduktion in die Phtaline über, welche nichts anderes als die entsprechenden Hydroxylderivate der Triphenylmethan-o Carbonsäure sind.

Weder das Phtalophenon, noch seine aus den Phenolen entstehenden einfachen Hydroxylderivate sind gefärbt. Letztere bilden jedoch intensiv roth gefärbte Salze. Es ist kaum anzunehmen, dass hier der Lactonring die Färbung bedingt, es liegen vielmehr eine Reihe von Thatsachen vor, welche zu dem Schluss führen, dass in diesen gefärbten Salzen der Lactonring gelöst und ein. Hydroxyl in ein chinonartiges Sauerstoffatom übergegangen ist.

Das nachstehende Schema verdeutlicht diese Umlagerung.



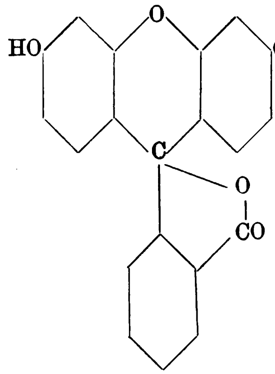
Phenolphtaleïn. Phenolphtaleïnnatrium.

Die Phenolphtaleïne stellen sich in Form ihrer Salze somit den Rosolsäurefarbstoffen an die Seite und das gewöhnliche Phenolphtaleïn kann als Carbonsäure des Benzaurins aufgefasst werden.

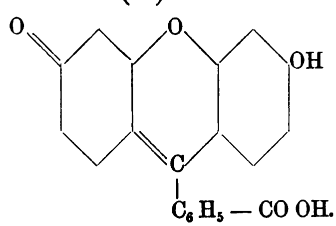
Noch mehr tritt der chinoïde Charakter der Phtaleïne hervor, wenn man in die beiden Phenolreste ein Halogen, vorzüglich Brom, einführt.

Von diesem Tetrabromphenolphtaleïn sind zweifellos chinoïde Ester dargestellt worden, welche den Alkylrest in der Carbonylgruppe enthalten. Dieselben sind, wie alle einfachen Phtaleïne, im freien Zustande wenig gefärbt, bilden jedoch intensiv blau gefärbte Salze, welche aber weit beständiger sind als die der Phenolphtaleïne. Ausserdem sind diese chinoïden Derivate wirkliche Farbstoffe, während Phenolphtaleïn kein Färbevermögen besitzt.

Etwas anders als diese Körper verhalten sich die Phtaleïne von mehrwerthigen Phenolen, welche zwei Hydroxyle in Metastellung zu einander enthalten. Wie bei andern, ähnlich constituirten Di- und Triphenylmethanderivaten (Rosamin, Pyronin) findet hier eine Anhydrisation zwischen zwei zum Methankohlenstoff in Ortho stehenden Hydroxylen statt. Dieselben sind als Derivate des Fluorans (Orthophenolphtaleïnanhydrids, siehe unten) aufzufassen. Ein klassisches Beispiel ist das Fluoresceïn, das Anhydrid des Resorcinphtaleïns:



Das Fluoresceïn, als Derivat des Fluorans (siehe unten) aufgefasst, enthält einen dem Xanthin ähnlichen Ring und dieser könnte die gelbe Farbe und Fluorescenz erklären. Es giebt aber eine ganze Reihe von Derivaten des Fluoresceïns, denen die chinoïde Constitution zugeschrieben werden muss. Hierher gehören wohl ausnahmslos alle in den Resorcinresten halogenirten Fluoresceïne, die Eosinfarbstoffe. Diese sind ohne Zweifel Derivate des tautomeren Fluoresceïns (*91*):



Eine ähnliche Constitution dürfte wohl beim Galleïn anzunehmen sein.

Die Phtaleïne gehen durch Reduktion in die Phtaline über. Auch hierbei wird der Lactonring, wo er geschlossen war, gelöst. Die Phtaline sind Derivate der Triphenylmethancarbonsäure.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} O \\ C_6H_4 \end{matrix} > CO + H_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ C_6H_4 - COOH \end{matrix}$$

Phtalophenon. Triphenylmethancarbonsäure.

Die meisten Phtaleïne werden durch energische Wasserentziehung unter Abspaltung eines Phenolmoleküls in Derivate des Anthrachinons übergeführt (*92*).

91) Nietzki u. Schröter, 28 p. 44 — *92*) Baeyer, Annal. 202 p. 68.

Von den zahlreichen Phtaleïnen sind im Vorstehenden nur diejenigen berücksichtigt, welche als Farbstoffe von Wichtigkeit sind oder ein theoretisches Interesse beanspruchen.

Phenolphtaleïn *(92)* (Dioxyphtalophenon)

$$(OH\,C_6H_4)_2 = C - O \diagdown\!\!\!\!\!\quad \atop \quad |\qquad\qquad CO. \atop C_6H_4 \diagup$$

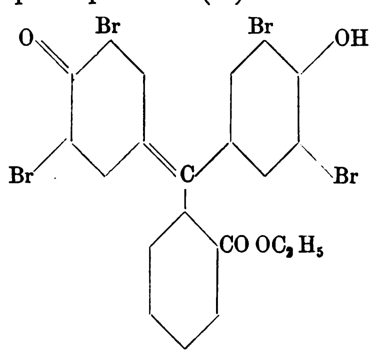
Entsteht aus Phenol und Phtalsäureanhydrid unter dem wasserentziehenden Einfluss concentrirter Schwefelsäure. Das freie Phtaleïn bildet farblose, gegen 250° schmelzende Krystalle, löst sich in Alkalien mit rother Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder farblos abgeschieden. Durch überschüssige Kali- oder Natronlauge wird die Lösung entfärbt.

Beim Schmelzen mit Kali liefert das Phenolphtaleïn Benzoësäure und Dioxybenzophenon.

Auf der oben erwähnten Farbenveränderung durch Alkalien (freie oder kohlensaure, aber nicht doppeltkohlensaure) beruht die Anwendung des Phtaleïns als Indikator beim Titriren.

Wie oben (Seite 163) bemerkt, muss in den gefärbten Salzen des Phenolphtaleïns eine Spaltung des Lactonringes angenommen werden.

Die einzige bis jetzt bekannte Verbindung, welche sich ohne Zweifel von dem chinoïden Phenolphtaleïn ableitet, ist der Aethylester des Tetrabromphenolphtaleïns (*93*):

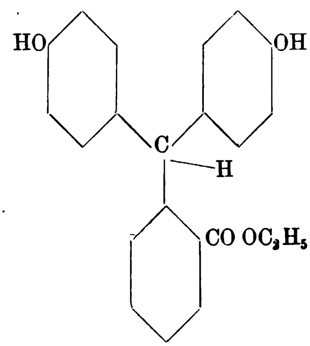


(Die Stellung der Bromatome ist hyphothetisch.)

Dieser Körper entsteht, wenn der Ester des Phenolphtalins:

---

93) Nietzki u. Burckhardt, Ber. 30 p. 175.



bromirt und darauf mit alkalischer Ferricyankaliumlösung oxydirt wird.

Der Ester ist gelb gefärbt, färbt jedoch in nicht zu saurem Bade Wolle und Seide mit blauer Farbe an (vergl. Einleitung Seite 4). Die Salze sind tief blau gefärbt, schwer löslich in Wasser, löslich in Weingeist.

Tetranitrophenolphtaleïn (*94*).

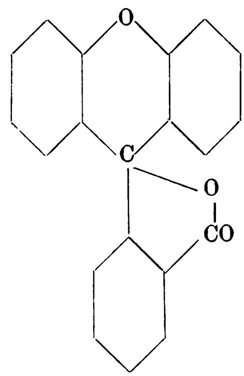
Entsteht durch Behandlung von Phenolphtaleïn (in schwefelsaurer Lösung) mit Salpetersäure. Schmelzpunkt 244°.

Das Natriumsalz kommt unter dem Namen „Aurotin“ als Farbstoff in den Handel. Es färbt Wolle im sauren Bade direkt gelb, fixirt sich aber auch auf Chrom und Thonerdebeize.

Fluoran (*95—96*).

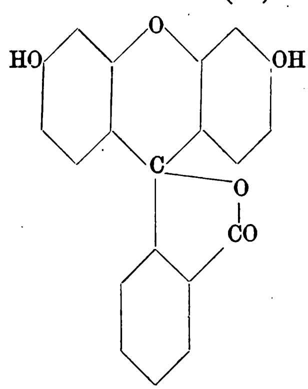
Bei der Darstellung des Phenolphtaleïns entsteht in kleinen Mengen ein Körper, welcher für das innere Anhydrid des Phenolphtaleïns gehalten wurde. Nach neueren Untersuchungen verdankt der Körper seine Entstehung einer gleichzeitig stattfindenden Orthocondensation. Der Phtalsäurerest tritt hier in die Orthostellung zu den Phenolhydroxylen und zwischen diesen findet eine innere Anhydrisation statt. Da der Körper die Muttersubstanz des Fluoresceïns ist, wurde für denselben von R. Meyer der Name „Fluoran“ vorgeschlagen. Das Fluoran besitzt die Constitution:

94) D. R. P. 52 211 — *95*) Baeyer, Annalen 212 p. 249 — *96*) R. Meyer, Ber. 21 p. 3376; 24 p. 1412, 2600.



Es bildet farblose, bei 180° schmelzende Nadeln. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt eine starke, gelbgrüne Fluorescenz.

Fluoresceïn (*97*).



(Dioxyfluoran, inneres Anhydrid des Resorcinphtaleïns.)

Das Fluoresceïn entsteht durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 2 Mol. Resorcin und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid auf 190—200°. Das Fluoresceïn ist das wichtigste Ausgangsmaterial zur technischen Darstellung der meisten Phtalsäurefarbstoffe. Es bildet im reinen Zustande in Alkohol schwer, in Eisessig leichter lösliche dunkelgelbe Krystalle. In Wasser ist es fast unlöslich, löst sich jedoch leicht in Alkalien zu einer gelbrothen, namentlich im verdünnten Zustande leuchtend grün fluorescirenden Flüssigkeit.

97) Baeyer, Annal. 183 p. 1 u. Annal. 202 p. 68.

Durch Säuren wird es daraus als gelbes Pulver abgeschieden. Für die technische Darstellung des Körpers ist die Anwendung durchaus reiner Materialien nöthig, da ein unreines Fluoresceïn nur schwierig zu reinigen ist. Durch Reduktionsmittel wird es in das farblose Fluorescin übergeführt.

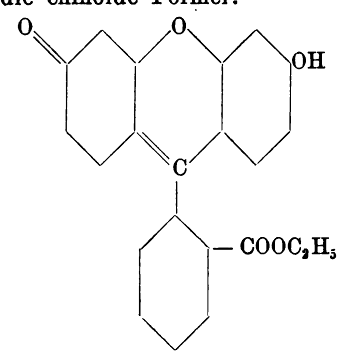
Durch Einwirkung von Dichlor- und Tetrachlorphtalsäureanhydrid auf Resorcin entstehen entsprechend gechlorte Fluoresceïne. Diese sind durchaus verschieden von den durch direktes Chloriren des Fluoresceïns erhaltenen Körpern. Bei letzterer Operation tritt Chlor (ebenso wie Brom und Jod) stets in die Resorcinreste ein. Die mittels der gechlorten Phtalsäuren dargestellten Fluoresceïne bilden das Ausgangsmaterial für eine Reihe sehr schöner Phtaleïnfarbstoffe, welche E. Nölting in die Farbentechnik eingeführt hat.

Die gechlorten Fluoresceïne unterscheiden sich von dem chlorfreien Körper durch eine etwas röthlichere Farbe.

Es ist in letzter Zeit viel darüber gestritten worden, ob das Fluoresceïn wirklich ein Dioxyfluoran sei, oder ob ihm die oben erwähnte chinoïde Constitution (siehe Seite 163) zukäme.

Untersuchungen von Nietzki und Schröter (*98*) haben gezeigt, dass Derivate des Fluoresceïns existiren, welche beide tautomere Formen desselben repräsentiren.

Das Fluorescin (die durch Reduktion des Fluoresceïns erhaltene Carbinolcarbonsäure) lässt sich durch Alkohol und Salzsäure leicht in den Carboxylester überführen. Da die am Carboxyl vorhandene Aethylgruppe die Bildung des Lactonringes verhindert, muss dem bei der Oxydation dieses Carboxylesters entstehenden Fluoresceïnäther die chinoïde Formel:

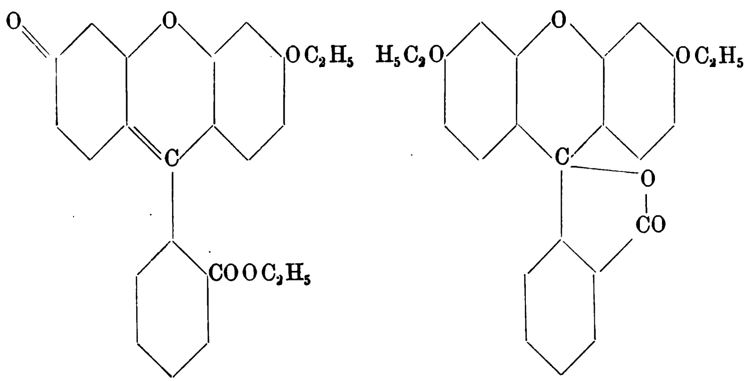


98) Nietzki u. Schröter, Ber. 28 p. 44.

zukommen. Durch Einführung von Brom geht dieser Ester in den schon lange bekannten Eosinäther (Erythrin) über, welcher auch direkt aus dem Eosin durch Behandlung mit Alkohol und Salzsäure oder Schwefelsäure dargestellt werden kann. Dadurch ist die schon längst vermuthete Zugehörigkeit der Eosine zu den chinoïden Verbindungen erwiesen*). Das Fluoresceïn selber dagegen verhält sich vollkommen als tautomere Verbindung, da es bei direktem Alkyliren sowohl lactoïde als chinoïde Aether bildet.

Aus dem chinoïden Monoäthyläther lässt sich durch Behandeln mit Alkali und Aethylbromid ein chinoïder Diäthyläther darstellen, welcher stark gelbroth gefärbt ist. Derselbe entsteht neben einem farblosen Diäthyläther bei Behandlung von Fluoresceïnsalzen mit Aethylbromid.

Letzterem kommt offenbar die lactoïde Constitution zu, er ist ein Diäthoxylfluoran.



Chinoïder Diäthyläther. Lactoïder Diäthyläther.

Während der chinoïde Aether durch Alkalien leicht an der Carboxylgruppe verseift und in den Monohydroxyläther übergeführt wird, ist der lactoïde Aether nicht verseifbar.

Eosin.

Wird Fluoresceïn mit Brom behandelt, so erfolgt die Substituirung des in den Resorcinresten enthaltenen Wasserstoffs durch Brom. Es können im Fluoresceïn vier Wasserstoffatome durch

*) Vergl. 2. Auflage dieses Buches 1894, Seite 148.

Brom ersetzt werden und das entstehende Produkt ist das Tetrabromfluoresceïn, $C_{20}H_8O_5Br_4$ (*99*).

Sowohl letzteres, als auch die niedrigeren Bromirungsprodukte des Fluoresceïn sind schön rothe Farbstoffe, und zwar ist die Nüance derselben um so gelblicher, je weniger, und um so bläulicher, je mehr Brom darin enthalten ist.

Das reine Tetrabromfluoresceïn (*99*) krystallisirt aus Alkohol in gelbrothen, alkoholhaltigen Krystallen. Es ist in Wasser fast unlöslich, bildet jedoch mit Alkalien leicht lösliche, zweibasische Salze, deren Lösung eine schön gelbe Fluorescenz zeigt.

Mineralsäuren scheiden aus dieser Lösung die Farbsäure in Form eines gelbrothen Niederschlags ab.

Essigsäure zersetzt die Salze nur unvollkommen. Mit Blei, Zinn, Thonerde etc. bildet es schön gefärbte, unlösliche Lacke.

Das Tetrabromfluoresceïn, sowie die niedrigeren Bromirungsstufen bilden in Form ihrer Natrium- und Kaliumsalze die verschiedenen im Handel vorkommenden Marken des „wasserlöslichen Eosins".

Auf Wolle und Seide erzeugen sie im schwach sauren Bade prachtvoll rothe Nüancen. Die Seidenfärbungen zeichnen sich namentlich durch ihre eigenthümliche gelbrothe Fluorescenz aus.

Auch auf Chrombeize lassen sich die Eosine fixiren.

Die Eosinfarbstoffe wurden 1873 von Baeyer entdeckt und von H. Caro in die Farbentechnik eingeführt.

Wie bereits oben bemerkt, sind die Eosine Derivate des chinoïden Fluoresceïns, sie enthalten somit eine freie Carboxylgruppe.

Die Stellung der Bromatome im Eosin ist bis jetzt nicht genau bekannt. Sicher ist nur, dass sie gleichmässig auf die beiden Kerne vertheilt sind.

Durch Reduktion mit Natriumamalgam werden die Bromatome wieder durch Wasserstoff ersetzt, und es entsteht schliesslich durch Wasserstoffaddition das farblose Fluorescin, $C_{20}H_{14}O_5$, welches bei der Oxydation in Fluoresceïn übergeht. Durch Schmelzen mit Kali wird es in Phtalsäure und Dibromresorcin (*100*) gespalten.

Für die technische Bromirung des Fluoresceïns sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden.

---

99) Baeyer, Annal. 183 p. 1 — *100*) Hofmann, Ber. 8 p. 62.

Man hat z. B. eine alkalische Fluoresceïnlösung mit einer Lösung des berechneten Broms in Alkali (Bromür-Bromat) gemischt und alsdann durch Zusatz von Säure das Fluoresceïn und das Brom gleichzeitig in Freiheit gesetzt. Es scheint sich dieses Verfahren nicht bewährt zu haben, und man nimmt gegenwärtig das Bromiren allgemein in alkoholischer Lösung vor. Fluoresceïn wird in Weingeist möglichst fein suspendirt, dann das Brom allmählich hinzugefügt und schliesslich zum Sieden erhitzt. Um die bei der Reaktion entstehende Bromwasserstoffsäure auszunutzen, fügt man eine berechnete Menge von Kaliumchlorat (oder besser Natriumchlorat) hinzu, welches aus der Bromwasserstoffsäure wieder Brom freimacht. Auf diese Weise wird die Hälfte des Broms erspart, und es sind daher zur Erzeugung des Tetrabromfluoresceïns nur vier Bromatome nöthig, während unter den gewöhnlichen Bedingungen vier weitere Bromatome als Bromwasserstoffsäure austreten, mithin acht Bromatome verbraucht werden.

Aether der Eosine (Erythrine) (*99*).

Die durch Behandeln der Eosinsalze (namentlich des Tetrabromfluoresceïnkaliums) mit Chlor oder Jodmethyl oder Bromäthyl oder von Eosin mit Alkohol und Salzsäure erhaltenen Monomethyl- und Monoäthyläther bilden Farbstoffe, welche an Schönheit der Nüance die Eosine noch übertreffen und im Allgemeinen einen etwas bläulicheren Ton besitzen.

Technisch stellt man den Aethyläther meistens dar, indem man Fluoresceïn in Alkohol bromirt und dann die bromwasserstoffhaltige Lösung unter Druck erhitzt.

Wie oben erwähnt, sind diese Körper Carboxylester, denn sie lassen sich durch Bromiren der entsprechenden Fluoresceïn-Carboxylester erhalten. Durch Alkalien werden sie leicht verseift.

Da dieselben noch eine freie Hydroxylgruppe enthalten, sind sie einbasische Säuren. Ihre Salze lösen sich weder in Wasser noch in absolutem Alkohol, mit ziemlicher Leichtigkeit jedoch in 50proc. Weingeist. Die Lösung zeigt eine prachtvolle Fluorescenz.

Das Kaliumsalz des Monoäthyl-Tetrabromfluoresceïns,

$$C_{20}H_6Br_4O_5{<}^{C_2H_5}_{K},$$

bildet grössere, rubinrothe Krystalle, welche einen prachtvoll grünen Flächenschimmer zeigen.

Unter dem Namen „Spriteosin" oder „Primerose à l'alcool" finden die Eosinäther, namentlich der Aethyläther in Form des Natron- oder Kalisalzes ziemlich starke Verwendung in der Seidenfärberei. Man löst sie für den Gebrauch in verdünntem Weingeist und setzt die Lösung allmählich dem mit Essigsäure angesäuerten Färbebade zu.

Ausser den hier beschriebenen Körpern existiren noch farblose Aether des Eosins. Dieselben werden durch Erhitzen von Eosinsilber mit Alkyljodiden erhalten (*99*). Offenbar sind dieselben lactoïde Hydroxyläther.

Jodderivate des Fluoresceïns.

Unter dem Handelsnamen „Erythrosin" kommen die den Eosinen entsprechenden Jodderivate des Fluoresceïns (namentlich das Tetrajodfluoresceïn, $C_{20}H_8J_4O_5$) in Form ihrer Alkalisalze in den Handel. Sie sind in Wasser löslich, zeigen im Allgemeinen einen viel bläulicheren Ton als die entsprechenden Eosine und unterscheiden sich von diesen dadurch, dass ihre alkalischen Lösungen nicht fluoresciren.

Das Erythrosin, welches je nach seinem Jodgehalte in verschiedenen Marken in den Handel kommt, lässt sich in Form seines Thonerdelacks auf Baumwolle fixiren und findet deshalb in der Baumwollfärberei, ausserdem aber auch in der Papierfärberei eine ziemlich starke Verwendung.

Dinitrodibromfluoresceïn, $C_{20}H_8Br_2(NO_2)_2O_5$ (*92*).

Entsteht durch Behandlung des Dinitrofluoresceïns mit Brom, sowie durch Behandlung des Di- oder Tetrabromfluoresceïns mit Salpetersäure. Technisch wird es durch Behandeln des Dibromfluoresceïns mit Salpetersäure in alkoholischer Lösung dargestellt. Das reine Dinitrodibromfluoresceïn bildet gelbe, in Alkohol und Eisessig schwer lösliche Nadeln. Es ist eine starke zweibasische Säure und bildet mit Alkalien in Wasser leicht lösliche Salze, deren Lösung nicht fluorescirt, im concentrirten Zustande gelb, im verdünnten rosenroth ist.

Das Natronsalz kommt unter dem Handelsnamen „Eosinscharlach", „Kaiserroth", „Safrosin" oder „Lutetienne" in den Handel.

Auf Wolle erzeugt der Farbstoff ein schönes, etwas blaustichiges Roth, mit gelben Farbstoffen giebt er schöne Scharlachtöne. Der Körper fand namentlich vor Entdeckung der rothen Azofarbstoffe Verwendung in der Wollfärberei. Seitdem hat seine Anwendung bedeutend abgenommen.

Tetrabromdichlorfluoresceïn,

$C_{20}H_6Cl_2Br_4O_5$, und

Tetrabromtetrachlorfluoresceïn,

$C_{20}H_4Cl_4Br_4O_5$.

Werden durch Bromiren der oben erwähnten Di- und Tetrachlorfluoresceïne (aus gechlorten Phtalsäuren und Resorcin) analog dem Eosin erhalten.

Die wasserlöslichen Alkalisalze dieser Säuren bilden die verschiedenen Marken des unter dem Namen „Phloxin“ in den Handel kommenden Farbstoffes.

Die Aethyläther derselben, welche analog den Eosinäthern in verdünntem Weingeist löslich sind, kommen unter dem Namen „Cyanosin“ zur Verwendung.

Die Tetrajodderivate des Di- und Tetrachlorfluoresceïns bilden den färbenden Bestandtheil des unter dem Namen „Rose bengale“ zur Verwendung kommenden Produktes.

Alle diese, mit Hilfe der chlorirten Phtalsäuren dargestellten Farbstoffe zeichnen sich vor den entsprechenden Derivaten des gewöhnlichen Fluoresceïns durch eine viel blaustichigere, prachtvoll rosenrothe Nüance aus und finden namentlich in der Seidenfärberei Verwendung. Von allen diesen Körpern besitzt das mittels der Tetrachlorphtalsäure erhaltene Rose bengale die blaustichigste, das mit Hilfe der Dichlorphtalsäure erhaltene Phloxin die gelbstichigste Nüance.

Selbstverständlich lassen sich auch hier durch Einführung von mehr oder weniger Brom und Jod die Farbnüancen beliebig variiren. Die gechlorten Phtalsäuren sind zuerst von E. Nölting in die Farbenindustrie eingeführt worden.

Durch Behandeln mit Schwefelnatriumlösung geht das Dichlorfluoresceïn in eine schwefelhaltige Verbindung über. Vermuthlich wird hier der Ringsauerstoff durch Schwefel ersetzt.

Dieses geschwefelte Dichlorfluoresceïn geht beim Bromiren in einen bläulich rothen Farbstoff über, welcher unter dem Namen „Cyclamin“ Verwendung in der Seidenfärberei gefunden hat (*101*).

Rhodamin (*102*, *103*).

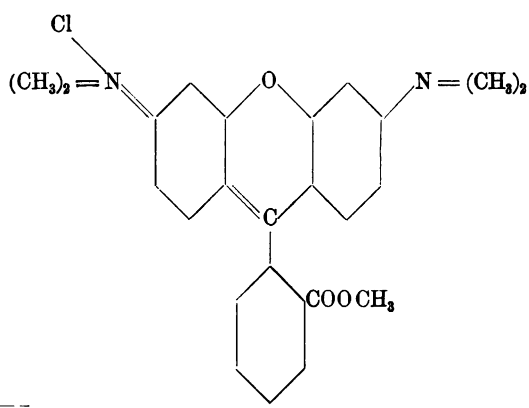
Die Phtaleïne des Metaamidophenols und seiner Derivate kommen unter obigem Namen als Farbstoffe zur Verwendung und zeichnen sich durch eine prachtvolle Nüance aus, welche die aller übrigen rothen Farbstoffe an Schönheit übertrifft.

Das Rhodamin des Handels scheint hauptsächlich das Phtaleïn des Diäthylmetaamidophenols zu sein. Metaamidophenol condensirt sich mit Phtalsäureanhydrid nur bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure.

Die Rhodamine werden ferner durch Erhitzen von Fluoresceïnchlorid (Dichlorfluoran) mit Dialkylaminen dargestellt.

Die Rhodamine sind ohne Zweifel keine Derivate des Fluorans, sondern chinoïde Carboxylderivate. Hier lässt sich das Vorhandensein einer Carboxylgruppe noch leichter nachweisen als bei den Fluoresceïnderivaten.

Die vierfach alkylirten Rhodamine lassen sich nämlich nochmals alkyliren, das entstehende Derivat ist keine Ammoniumverbindung, sondern ein durch Alkalien leicht verseifbarer Aether, welchem nur die nachstehende Formel zukommen kann:



101) D. R. P. 52 139 v. 26. 4. 89 — *102*) D. R. P. 44 002 — *103*) D. R. P. 48 367.

Die Rhodamine werden dadurch als Orthocarbonsäuren der Rosamine (siehe oben Seite 163) charakterisirt.

Abweichend von den übrigen Phtaleïnen zeigen die Rhodamine basische Eigenschaften. Sie bilden in Wasser lösliche Salze. Ueberschüssige Mineralsäuren färben die Lösung gelb.

Die Nüance des Rhodamins ist ein prachtvolles Roth, welches auf Seide eine bisher nicht übertroffene Fluorescenz zeigt.

Die basischen Eigenschaften kommen am meisten bei dem oben erwähnten Ester zur Geltung. Derselbe wurde zuerst von der Firma Monnet in Genf unter dem Namen Anisolin in den Handel gebracht. Der Aethylester eines symmetrischen Diäthylrhodamins (aus Phtalsäureanhydrid und Aethyl-mAmidophenol:

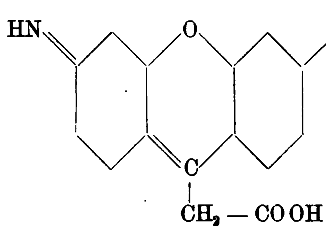
$$C_2H_5\overset{1}{HN} - C_6H_4 - \overset{3}{OH}$$

dargestellt) zeichnet sich durch leichte Löslichkeit sowie durch eine starke Affinität zur ungebeizten Baumwollfaser aus, und ist unter dem Namen Rhodamin 6 G ein geschätzter Baumwollfarbstoff.

Benzylirte und phenylirte Rhodamine kommen in Form ihrer Sulfosäuren zur Verwendung.

Den Rhodaminen verwandte Körper werden durch Condensation alkylirter Metaamidophenole mit Bernsteinsäureanhydrid erhalten (*104*).

Offenbar enthalten dieselben statt des Phtalsäurerestes den Bernsteinsäurerest und das einfachste Bernsteinsäurerhodamin entspricht der Formel:



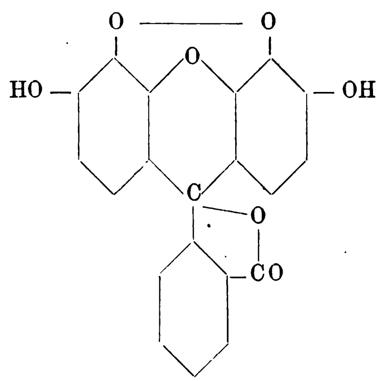
Die Bernsteinsäurerhodamine (Rhodamin S des Handels) besitzen die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle direkt anzufärben. Die Nüance ist ein schönes Roth.

---

104) D.R.P. 51983.

Galleïn und Coeruleïn (*105*).

Galleïn, $C_{20}H_{10}O_7$. Bei Einwirkung von Pyrogallol auf Phtalsäureanhydrid findet in erster Linie eine Condensation zu einem dem Fluoresceïn analogen Phtaleïnanhydrid statt, dasselbe erleidet jedoch gleichzeitig Oxydation durch den Luftsauerstoff und zwei Hydroxylgruppen gehen dabei in Chinonsauerstoff über. Dem so entstehenden Galleïn kommt nach Baeyer die Formel:



zu.

Es unterscheidet sich danach vom Fluoresceïn nur durch die Gegenwart zweier Chinonsauerstoffatome, welche auf zwei Benzolkerne vertheilt sind.

Wahrscheinlich ist es fast, dass diese beiden Sauerstoffatome in einem Kern eine Orthochinongruppe bilden, auch dürfte das Galleïn zu den chinoïden Carboxylderivaten gehören.

Man stellt das Galleïn durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Gallussäure auf 200° dar. Letztere geht dabei unter Kohlensäureabspaltung in Pyrogallol über, welches sich mit der Phtalsäure condensirt.

Das Galleïn bildet im reinen Zustande grünschillernde Krystalle oder ein braunrothes Pulver, löst sich leicht mit dunkelrother Farbe in Alkohol, schwierig in Aether.

Die Alkali-, Kalk- und Barytsalze lösen sich mit rother Farbe in Wasser, ein Alkaliüberschuss färbt die Lösung blau. Durch

---

105) Baeyer, Ber. 4 p. 457 u. 663.

Reduktion wird es in Hydrogalleïn und schliesslich in Gallin übergeführt. Mit Thonerde und Chromoxyd bildet es grauviolette, unlösliche Lacke. Für die Verwendung des Galleïns in der Druckerei wird es mit Thonerde- oder Chromacetat aufgedruckt. Beim Dämpfen entsteht unter Abspaltung von Essigsäure der Thonerde- oder Chromlack des Galleïns, welcher sich auf der Faser befestigt.

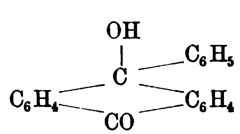
Coeruleïn (*106*), $C_{20}H_8O_6$. Das Coeruleïn entsteht, wenn Galleïn mit der zwanzigfachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 200° erhitzt wird.

Das mit Wasser ausgefällte Produkt bildet ein bläulichschwarzes Pulver, welches beim Reiben Metallglanz annimmt. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, löst sich etwas mit grüner Farbe in Eisessig, leicht mit olivengrüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure und mit blauer in heissem Anilin.

Aus heisser concentrirter Schwefelsäure krystallisirt es in warzigen Krystallen. Durch Reduktionsmittel geht es in das rothbraune Coeruleïn, $C_{20}H_{12}O_6$, über. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid bildet es Triacetylcoeruleïn, $C_{20}H_9O_6(C_2H_3O)_3$. Mit Alkalibisulfiten bildet das Coeruleïn farblose, lösliche Verbindungen, welche sich beim Kochen sowie durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren leicht zersetzen. Auf der Bildung dieser Verbindungen beruht die Anwendung des Coeruleïns in der Kattundruckerei. Man druckt die lösliche Natriumbisulfitverbindung gemischt mit Thonerde- oder Chromacetat auf. Durch Dämpfen der bedruckten Stoffe wird die Bisulfitverbindung zersetzt und das freiwerdende Coeruleïn fixirt sich in Gestalt seines Thonerde- oder Chromoxydlacks auf der Zeugfaser.

Man erhält mit Hilfe des Coeruleïns dunkelgrüne Töne; dieselben zeichnen sich durch grosse Echtheit, namentlich Beständigkeit gegen Seife aus.

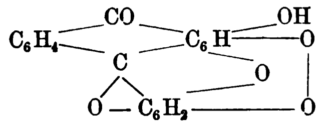
Das Coeruleïn liefert bei der Zinkstaubdestillation Phenylanthracen. Nach Buchka leitet sich dasselbe vom Phenylanthranol:



---

106) Baeyer, Ber. 4 p. 457.

ab, und seine Constitution entspricht der Formel:



(*107*)*).

---

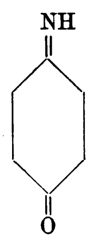
107) Buchka, Annal. 209 p. 261.

*) Eine Controlle dieser Formel wäre wohl zeitgemäss. Die vielen Sauerstoffbindungen lassen sich kaum mit den heutigen Anschauungen über derartige ringförmig constituirte Moleküle vereinigen. Auch sind die beizenfärbenden Eigenschaften bei Vorhandensein nur einer Hydroxylgruppe kaum zu erklären. Der Verfasser.

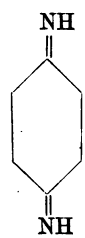
VII. Chinonimidfarbstoffe.

Eine Reihe von Farbstoffen, welche namentlich die unter der Bezeichnung „Indamine“ und „Indophenole“ bekannten Körper in sich schliesst, leitet sich von den noch unbekannten Imiden des gewöhnlichen Chinons und seinen Analogen ab.

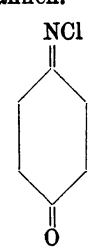
Ersetzt man die Sauerstoffatome des Chinons durch die zweiwerthige Gruppe NH, so erhält man, je nachdem diese Substitution ein- oder zweimal stattfindet, die Verbindungen:



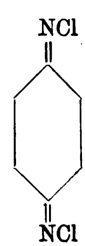
und



Beide Körper sind im freien Zustande unbekannt, existiren jedoch in Form verschiedener Derivate. Unter den einfachsten Derivaten dieser Art ist das Chinonchlorimid und das Chinondichlordiimid zu erwähnen.



Chinonchlorimid.

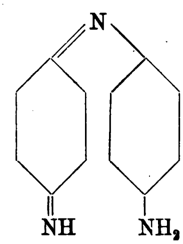


Chinondichlordiimid.

Als complicirtere Derivate dieser Körper müssen ferner die oben erwähnten Indamine und Indophenole aufgefasst werden.

Letztere Substanzen entstehen am leichtesten durch Oxydation eines Paradiamins bei Gegenwart eines Monamins oder Phenols, oder durch Einwirkung des Chinondichlordiimids auf letztere Verbindungen.

Bei der gemeinsamen Oxydation, beispielsweise des Paraphenylendiamins mit Anilin, wird vermuthlich ersteres vorübergehend in das um zwei Wasserstoffatome ärmere Chinondiimid $NH = C_6H_4 = NH$ übergeführt. Dieses greift bei weiterer Oxydation in den Benzolkern des Anilins, und zwar in die Parastelle zur Amidogruppe ein. Dem entstehenden Indamin muss die Constitutionsformel:



zugeschrieben werden (1).

Diese Constitution des einfachsten Indamins, welche für die ganze Körperklasse typisch ist, ergiebt sich aus folgenden Thatsachen:

Durch Reduktion wird der Körper unter Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen in das Paradiamidodiphenylamin:

$$H_2N - C_6H_4 - NH - C_6H_4 - NH_2$$

übergeführt. Da er durch Oxydation dieser Substanz wieder leicht herstellbar ist, so muss Letztere als die Leukobase des Indamins angesehen werden. Dass in dem Indamin das bindende Stickstoffatom ein tertiäres ist, geht aus der Thatsache hervor, dass ein in beiden Amidogruppen substituirtes Paradiamin, z. B. das symmetrische Diäthylparaphenylendiamin,

$$C_2H_5HN - C_6H_4 - NHC_2H_5,$$

zur Indaminbildung ungeeignet ist. Die Parastellung der Amidogruppe zum Bindestickstoff ergiebt sich aus dem Umstande, dass

1) Nietzki, Ber. 16 p. 464.

Paradiamine auf Monamine mit besetzter Parastelle nicht oder doch in anderer Weise reagiren.

Paradiamine, welche in einer Amidogruppe substituirt sind, reagiren wie primäre, ebenso kann das Monamin ein secundäres oder tertiäres sein. Dabei muss alsdann häufig die Bildung einer Chlorammoniumgruppe

$$\left(\begin{matrix} Cl \\ = N(CH_3)_2 \end{matrix} \right)$$

angenommen werden.

So liefert das unsymmetrische Dimethylparaphenylendiamin mit Monaminen Indamine. Bei der Oxydation dieser Base für sich erhielt Wurster einen rothen Körper, welcher nichts anderes zu sein scheint als das Chlormethylat des methylirten Chinonimids:

$$Cl(CH_3)_2 \equiv N = C_6H_4 = NH.$$

Dieser Körper wird durch Reduktionsmittel in Dimethylphenylendiamin zurückverwandelt, auf Monamine oder Phenole reagirt er unter Bildung von Indaminen oder Indophenolen.

In ganz ähnlicher Weise wie dieser Imidkörper reagirt das Nitrosodimethylanilin. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass Letzteres wenigstens in Form seiner Salze als Derivat eines Imidoxims aufgefasst werden muss, und seine Constitution der Formel:

$$\begin{matrix} (CH_3)_2 = N = C_6H_4 = NOH \\ | \\ Cl \end{matrix}$$

entspricht. Nitrosodimethylanilin reagirt nur in Form seiner Salze und dann meistens erst bei erhöhter Temperatur. Es ist deshalb weniger zur Darstellung einfacher Indamine und Indophenole, als zu derjenigen der Oxazone und Azime geeignet. Dasselbe gilt von seinem Hydroxylderivat, dem Nitrosodimethylmetaamidophenol.

In denselben Beziehungen, wie das einfachste Indamin zum Diamidodiphenylamin, stehen nun die Indophenole zu den Analogen des Oxyamidodiphenylamins.

Für die Bildung der Indophenole und Indamine ist bemerkenswerth, dass dieselbe nur bei Oxydation solcher Diphenylaminderivate möglich ist, welche in beiden Kernen in der Parastellung durch Hydroxyl- oder Amidogruppen substituirt sind. Das pMonamidodiphenylamin liefert kein Indamin, ebensowenig aber das Triamidodiphenylamin von der Stellung:

$$\overset{3}{H_2N} - C_6H_5\overset{1}{N}H - C_6H_3\overset{2}{N}H_2\overset{4}{N}H_2$$

(aus Dinitrochlorbenzol und Metaphenylendiamin dargestellt). Dagegen ist das Triamidodiphenylamin, welches die vereinzelte Amidogruppe in Stellung 4 enthält, zur Indaminbildung leicht fähig. Es scheint diese Regel wenigstens für alle reinen Benzolfarbstoffe gültig zu sein.

Die Bildung von Farbstoffen durch gemeinsame Oxydation von Paradiaminen mit Monaminen wurde zuerst von R. Nietzki (*2*) im Jahr 1877 beobachtet, welcher später (*3*) die Constitution der Indamine feststellte. Witt entdeckte 1879 die Reaktion des Nitrosodimethylanilins auf Amine und Phenole.

Bernthsen (*4*) hat später nachgewiesen, dass die schwefelhaltigen Farbstoffe, wie das Methylenblau und das Lauth'sche Violett, ebenfalls in diese Farbstoffklasse gehören.

Die Azinfarbstoffe, welche wohl meistens dem Typus der Orthochinone, theilweise aber wohl auch dem der Parachinone gemäss constituirt sind, lassen sich ebenfalls zweckmässig den Chinonimidfarbstoffen einreihen.

I. Indamine.

Indamin.

$$\begin{matrix} H_2N - C_6H_4 \\ HN = C_6H_4 \end{matrix} \!\!> N \quad (3).$$

Dieser Körper, welcher durch Oxydation des pDiamidodiphenylamins, sowie eines Gemenges gleicher Moleküle pPhenylendiamin und Anilin entsteht, ist als einfachster Repräsentant der Indamine aufzufassen. Er bildet meist in Wasser lösliche, grünlich blaue Salze. Ein Säureüberschuss färbt die Lösung derselben grün und zersetzt sie schnell unter Chinonbildung. Das Jodid scheidet sich auf Zusatz von Jodkalium zu der Lösung des Chlorhydrats in langen grünschillernden Nadeln ab, ist jedoch ebenso wie die übrigen Salze sehr zersetzlich. Reduktionsmittel führen es leicht in pDiamidodiphenylamin über. Beim Erhitzen mit wässeriger Anilinsalzlösung entsteht Phenosafranin.

2) Nietzki, Ber. 10 p. 1157 — *3*) Nietzki, Ber. 16 p. 464 — *4*) Bernthsen, Annal. 230 p. 73 u. 211.

Tetramethylindamin (*3*, *6*, *7*).

(Bindschedler'sches Grün.)

$$\begin{matrix}(CH_3)_2 = N - C_6H_4 \\ (CH_3)_2 = N = C_6H_4 \\ Cl\end{matrix} > N.$$

Entsteht durch gemeinsame Oxydation gleicher Moleküle Dimethylparaphenylendiamin und Dimethylanilin (*5*, *6*, *7*). Die Lösung der Salze ist schön grün, Alkalien färben dieselbe schön blau. Bei längerer Einwirkung der Letzteren entweicht Dimethylamin und es entsteht vermuthlich das Indophenol

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N - C_6H_4 \\ O = C_6H_4\end{matrix} > N.$$

Der Körper ist im Allgemeinen beständiger als der vorige, zersetzt sich jedoch beim Erwärmen mit Säuren ebenfalls unter Bildung von Chinon, neben welchem hier Dimethylamin auftritt.

Durch Reduktionsmittel wird es in Tetramethyldiamidodiphenylamin (*5*) übergeführt.

Jodhydrat, $C_{16}H_{20}N_3J$ (*5*). Scheidet sich in Form langer grüner Nadeln aus, wenn die Lösung des Chlorhydrats oder Chlorzinkdoppelsalzes mit Jodkalium versetzt wird. Ziemlich löslich in reinem Wasser, unlöslich in Jodkaliumlösung.

Chlorzinkdoppelsalz (*6*, *7*), $(C_{16}H_{20}N_3Cl)_2ZnCl_2$, kupferglänzende in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Quecksilberdoppelsalz (*6*), $(C_{16}H_{20}N_3Cl)_2HgCl_2$.

Platindoppelsalz, $C_{16}H_{21}N_3Cl_2PtCl_4$.

Toluylenblau.

$$\begin{matrix} Cl \\ | \\ (CH_3)_2 = N C_6H_4 \\ H_2NC_7H_5 - NH_2\end{matrix} > N \quad (3,\ 5).$$

Das Toluylenblau bildet sich durch Vermischen molekularer Lösungen von salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Metatoluylendiamin, sowie durch gemeinsame Oxydation der letzteren Base mit

5) Witt, Ber. 12 p. 931 — *6*) Bindschedler, Ber. 16 p. 865 — 7) Bindschedler, Ber. 13 p. 207.

Dimethylparaphenylendiamin. Es muss als amidirtes Indamin aufgefasst werden und zeichnet sich vor den bisher beschriebenen Körpern durch relative Beständigkeit aus.

Die einsäurigen Salze sind blau, die zweisäurigen farblos.

Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{19}N_4HCl$, bildet kupferglänzende, in Wasser lösliche Nadeln.

Durch Reduktion geht das Toluylenblau in Triamidotolylphenylamin über. Beim Erhitzen entsteht Toluylenroth (*5*) (siehe Azinfarbstoffe).

Das einfachste Analogon des Toluylenblau entsteht bei der Oxydation des aus Dinitrochlorbenzol und Paraphenylendiamin dargestellten Triamidodiphenylamins

$$(\overset{4}{NH_2}C_6H_4\overset{1}{NH} - C_6H_3\overset{2}{NH_2}\overset{4}{NH_2}).$$

2. Indophenole (*8*, *9*, *10*).

Diese von Witt und Köchlin durch gemeinsame Oxydation der Paradiamine oder Paraamidophenole mit Phenolen dargestellten Farbstoffe zeigen sowohl in Betreff ihrer Constitution als in ihrem ganzen Verhalten eine grosse Verwandtschaft zu den Indaminen. Wie diese werden sie durch die Einwirkung von Säuren unter Chinonbildung zersetzt. Sie zeigen im Allgemeinen einen schwachen Basencharakter, bilden jedoch im Gegensatz zu den Indaminen ungefärbte Salze, während ihnen im freien Zustande eine meist blaue oder violette Färbung zukommt.

Durch Reduktion gehen sie in die Analogen des pAmidooxydiphenylamins über.

Ihre Bildung ist eine ganz analoge, sie entstehen bei gemeinschaftlicher (alkalischer) Oxydation von Paradiaminen mit Phenolen, sowie durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin oder der Chinonchlorimide auf letztere Körper.

Nach der oben entwickelten Ansicht müsste dem aus Paraphenylendiamin und Phenol entstehenden einfachsten Indophenol die Constitutionsformel:

---

8) Köchlin u. Witt, D.R.P. 15915 — *9*) Witt, Journ. of the chem. Ind. 1882 — *10*) Möhlan, Ber. 16 p. 2845.

$$HN = C_6H_4 = N - C_6H_4 - OH$$

zukommen.

Die Eigenschaften der bis jetzt bekannten Körper dieser Klasse würden jedoch eher für die Formel:

$$O = C_6H_4 = N - C_6H_4 - NH_2$$

sprechen.

Die Indophenole haben nämlich keine sauren Eigenschaften, wie es die Existenz einer Hydroxylgruppe vermuthen liesse, sondern sind schwache Basen. Dagegen kommen ihren Leukoverbindungen schwach saure Eigenschaften zu.

Die Bildung von αNaphtochinon bei der Spaltung des aus Dimethyl-pPhenylendiamin und αNaphtol dargestellten Indophenols spricht ebenfalls deutlich dafür, dass die Chinongruppe im sauerstoffhaltigen Rest liegt.

Die Leukoindophenole besitzen einen ausgesprochenen Phenolcharakter. Sie lösen sich in Alkalilauge, werden jedoch in diesem Zustande an der Luft mit grosser Leichtigkeit zu Indophenolen oxydirt, welche sich als unlöslich in Alkalien ausscheiden. Im sauren Zustande sind die Leukoindophenole luftbeständig.

Auf obigem Verhalten der Leukokörper beruht die Anwendung der Indophenole in der Färberei und Druckerei, welche im Grossen und Ganzen der Indigküpenfärberei analog ist. Man imprägnirt die Faser mit einer alkalischen Lösung der Leukoverbindung und entwickelt durch Oxydation an der Luft oder durch ein Bad von Kaliumbichromat den Farbstoff. Man hat ebenso Gemische von Diaminen und Phenolen direkt auf die Faser gebracht und durch eine nachträgliche Passage von Kaliumbichromat, Chlorkalklösung etc. das Indophenol entwickelt.

Zur technischen Verwendung sind nur die aus Dimethylparaphenylendiamin mit αNaphtol und mit Phenol dargestellten Farbstoffe, hauptsächlich aber der Erstere, gekommen.

Ersterer Körper ist indigblau, krystallisirt aus Benzol in grünschillernden Nadeln, löst sich in Säuren farblos und wird durch einen Ueberschuss derselben in αNaphtochinon und Dimethylparaphenylendiamin gespalten (*10*). Der aus Phenol dargestellte Farbstoff ist grünlich blau.

Für die Darstellung der Indophenole wird die Oxydation in alkalischer Lösung mit unterchlorigsaurem Natron oder auch bei Gegenwart von Kupferoxyd durch Luft vorgenommen. Interessant

ist die Bildung von Indophenol bei der Einwirkung von Bibrom-αNaphtol auf Dimethylparaphenylendiamin.

Die Indophenole zeichnen sich durch grosse Beständigkeit gegen Licht, sowie gegen Seife aus, ihre grosse Empfindlichkeit gegen Säuren steht jedoch ihrer allgemeinen Anwendung als Ersatz für Indigo entgegen.

In neuerer Zeit wendet man eine aus Indigo und Indophenol gemischte Küpe an, welche vor der reinen Indigoküpe manche praktische Vortheile zu bieten scheint.

Als Trichlorindophenol:

$$\begin{matrix} (H_3C)_2N - C_6H_4 \\ O = C_6HCl_3 \end{matrix} \!\!> N$$

muss der von Schmitt und Andressen (*11*) durch Einwirkung von Trichlorchinonchlorimid auf Dimethylanilin dargestellte Farbstoff aufgefasst werden. Derselbe bildet schön grüne Nadeln.

Die einfachsten Repräsentanten der Indophenolgruppe würden statt der Amidogruppe ein Hydroxyl, entsprechend der Formel:

$$HO - C_6H_4 - N = C_6H_4 = O,$$

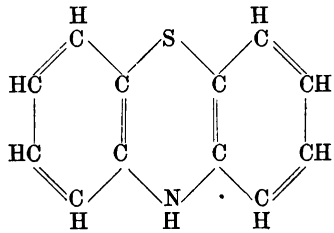
enthalten. Solche Körper sind bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt, möglicherweise besitzen die aus einwerthigen Phenolen und Nitrosophenolen erhaltenen Liebermann'schen Phenolfarbstoffe (siehe unten) die obige Constitution.

3. Thiazime und Thiazone.

Unter obiger Bezeichnung lässt sich zweckmässig eine Reihe von Farbstoffen zusammenfassen, welche wir früher als schwefelhaltige Indamine und Indophenole aufgeführt haben.

Sie unterscheiden sich von den wahren Indaminen und Indophenolen durch das Vorhandensein eines Schwefelatoms, welches, in Orthostellung zum Diphenylaminstickstoff, beide Benzolkerne mit einander verkettet. Sie leiten sich deshalb vom Thiodiphenylamin:

11) Schmidt u. Andressen, Journ. pr. (2) 24 p. 435.



in derselben Weise ab, wie die Indamine vom Diphenylamin.

Wie obiges Schema verdeutlicht, enthält das Thiodiphenylamin einen aus Schwefel, Stickstoff und vier Kohlenstoffatomen bestehenden sechsgliedrigen Ring.

Die Amido- und Hydroxylderivate des Thiodiphenylamins sind, ebenso wie diejenigen des Diphenylamins, Leukokörper.

Durch Oxydation werden dieselben in Farbstoffe übergeführt, deren Chromophor nicht, wie häufig behauptet, der Schwefelstickstoffring, sondern der Parachinonimidrest ist.

Dieses ergiebt sich schon aus dem Umstand, dass die Amidoderivate des Thiodiphenylamins keine Farbstoffe, sondern Leukokörper sind. Das Schwefelatom hat hier wohl hauptsächlich die Wirkung, dass es das Molekül befestigt und daher die sonst den Indaminen eigene Spaltbarkeit durch Säuren aufhebt.

Im Uebrigen wird durch dasselbe der Farbstoffcharakter wesentlich modificirt.

Als „Thiazime“ bezeichnen wir die den Indaminen entsprechenden Körper, während die schwefelhaltigen Indophenole „Thiazone“ benannt sind.

Dem einfachsten Indamin

$$N \begin{matrix} \diagup C_6H_4 - NH_2 \\ \diagdown C_6H_4 = NH \end{matrix}$$

entspricht das einfachste Thiazim oder Lauth'sche Violett:

$$N \begin{matrix} \diagup C_6H_3 - NH_2 \\ \quad\quad \rangle S \\ \diagdown C_6H_3 = NH \end{matrix} .$$

Auch hier stehen die stickstoffhaltigen Gruppen zu einander in der Parastellung.

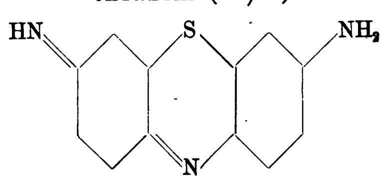
Andererseits zeigen die Körper in ihrer Constitution eine nicht zu verkennende Analogie mit einzelnen der Azinreihe angehörenden Farbstoffen.

Die schwefelhaltigen Indamine (Thiazime) entstehen einerseits durch Einführung von Amidogruppen in das Thiodiphenylamin und Oxydation der entstandenen Leukokörper. Zuerst wurden sie jedoch durch eine eigenthümliche, von Lauth (*12*) entdeckte Reaktion aus den Diaminen erhalten. Oxydirt man Paradiamine in saurer Lösung bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, so treten zwei Moleküle derselben unter Austritt eines Stickstoff- und Eintritt eines Schwefelatoms zu einem schwefelhaltigen Indamin zusammen. Der Stickstoff wird hier in Form von Ammoniak ausgeschieden. In ähnlicher Weise entstehen diese Körper, wenn man Thioderivate der Paradiamine oxydirt.

Auch durch Oxydation der amidosubstituirten Diphenylamine bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff können kleine Mengen der Farbstoffe erhalten werden. Eine andere Darstellung der Körper aus den Thiosulfosäuren und Mercaptanen der Indamine ist weiter unten bei „Methylenblau“ näher beschrieben. Die schwefelhaltigen Farbstoffe zeigen, wie schon bemerkt, eine weit grössere Beständigkeit als die Indamine und Indophenole; sie werden nicht wie diese durch Säuren unter Chinonbildung zersetzt.

Sie sind aus diesem Grunde brauchbare Farbstoffe, obwohl bis jetzt nur ein einziger Repräsentant der Klasse, das von Caro entdeckte Methylenblau, ausgedehnte technische Anwendung gefunden hat.

Lauth'sches Violett, Thionin, Amidodiphenthiazim (*12, 4*).



Entsteht durch Oxydation von salzsaurem Paraphenylendiamin in schwefelwasserstoffhaltiger Lösung (Lauth'sche Reaktion), ferner durch Oxydation des mit Schwefel geschmolzenen Paraphenylendiamins und schliesslich durch Oxydation des Paradiamidothiodiphenylamins.

12) Lauth, Ber. 9 p. 1035 — *13*) Koch, Ber. 12 p. 592.

Das Lauth'sche Violett bildet sich ferner nach den verschiedenen Methoden des Thiosulfat-Methylenblauprocesses (siehe unten), wenn diese zur Condensation von pPhenylendiamin mit Anilin angewandt werden.

Base, $C_{12}H_9N_3S$. Schwarzes, krystallinisches Pulver oder schwach grünschillernde Nadeln. In Alkohol mit rothvioletter, in Aether mit gelbrother Farbe löslich.

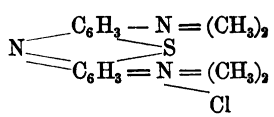
Chlorhydrat, $C_{12}H_9N_3S.HCl$. Cantharidenglänzende, in Wasser mit violetter Farbe lösliche Nadeln.

Jodhydrat. In Wasser schwer löslich (*4*).

Das Lauth'sche Violett färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure grün. Beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe durch Blau in Violett über. Durch Reduktion wird es leicht in Paradiamidothiodiphenylamin übergeführt (*4*).

Aus einem anderen Diamidothiodiphenylamin unbekannter Constitution wurde ein isomerer Farbstoff (Isothionin) erhalten (*4*).

Methylenblau (Tetramethylamidodiphenthiazimiumchlorid).



(*14*, *15*, *16*, *4*, *17*, *18*, *19*).

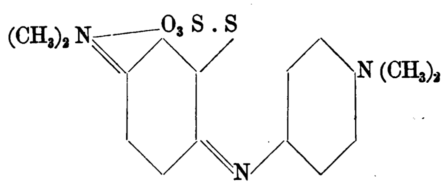
Dieser Farbstoff wurde zuerst von Caro durch Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff dargestellt.

Für seine technische Darstellung reducirt man eine stark saure Lösung von Nitrosodimethylanilin mit Schwefelwasserstoff oder auch mit Zinkstaub. Das entstandene Dimethylparaphenylendiamin wird bei Gegenwart eines bestimmten Schwefelwasserstoffüberschusses mit Eisenchlorid oxydirt und der entstandene Farbstoff durch Zusatz von Chlorzink und Kochsalz gefällt. Das Methylenblau kommt in Form seines Chlorzinkdoppelsalzes in den Handel.

14) Bernthsen, Ber. 17 p. 611 — *15*) D.R.P. No. 1886 v. 15. Dec. 1877; Friedl. p. 247; Engl. Pat. No. 3751 — *16*) Bernthsen, Ber. 16 p. 2903 u. 1025 — *17*) Annal. 251 p. 1 — *18*) D.R.P. 38573 Höchster Farbwerke — *19*) D.R.P. 45839 Badische Anilin- und Sodafabrik.

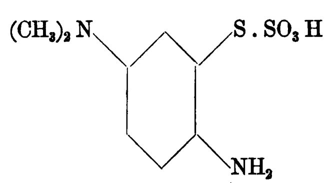
Bei seiner Bildung treten zwei Moleküle Dimethylparaphenylendiamin zusammen, während ein Stickstoffatom in der Form von Ammoniak ausgeschieden wird.

Gegenwärtig ist diese ältere Darstellungsmethode des Methylenblaus fast vollständig durch das neuere Thiosulfatverfahren verdrängt worden (*17*, *18*, *19*). Es beruht dieses Verfahren auf der Thatsache, dass die Thioschwefelsäure substituirend auf Indamine und andere chinonimidartige Körper einwirkt. Vollzieht sich die Bildung eines Indamins durch Oxydation eines Paradiamins mit einem Monamin bei Gegenwart von unterschwefligsauren Salzen, so tritt, bei genügendem Vorhandensein von Oxydationsmitteln, der einwerthige Rest der Thiosulfosäure in die Orthostelle zu dem Bindestickstoff in den Chinonimidrest ein. Bei Anwendung von Dimethylparaphenylendiamin und Dimethylanilin entsteht die Thiosulfosäure des Tetramethylindamins, oder vielmehr deren inneres Anhydrid:



Durch Kochen mit verdünnten Säuren geht dasselbe unter Abspaltung von Schwefeldioxyd in Leukomethylenblau über.

Oxydirt man Dimethylparaphenylendiamin bei Gegenwart von Thiosulfaten, oder lässt man Letztere auf das Oxydationsprodukt dieser Base einwirken, so entsteht die Thiosulfosäure des Dimethylparaphenylendiamins:



Diese Säure lässt sich durch Oxydation mit parafreien Monaminen zu den Indamin-Thiosulfosäuren combiniren, welche sich in oben angedeuteter Weise in die Leukoverbindungen der Methylenblaufarbstoffe umwandeln lassen.

Durch Reduktion mit Zinkstaub geht die Thiosulfosäure unter Schwefelwasserstoffabspaltung in das Mercaptan des Dimethylparaphenylendiamins:

$$(CH_3)_2N - C_6H_3 . NH_2 . SH,$$

über. Aus Letzterem kann durch Oxydation das Disulfid

$$\begin{array}{c} NH_2 \quad H_2N \\ (CH_3)_2NC_6H_3S - SC_6H_3N(CH_3)_2 \end{array}$$

erhalten werden. Dieser Körper entsteht auch aus den Thiosulfosäuren unter Abspaltung von Schwefeldioxyd, wenn diese mit Alkalien oder Säuren behandelt werden. Aehnlich wie das Dimethylparaphenylendiamin verhalten sich andere Paradiamine.

Die Mercaptane der Paradiamine condensiren sich bei Gegenwart von Oxydationsmitteln leicht mit parafreien Monaminen und bilden die Mercaptane der entsprechenden Indamine. Diese sind den entsprechenden Leukothiazimen isomer und gehen in diese über. Aus den Leukokörpern lassen sich die Farbstoffe leicht durch Oxydation mit Eisenchlorid gewinnen.

Der Thiosulfatprocess hat vor dem älteren Schwefelwasserstoffverfahren den Vorzug, dass hier die Hälfte des Dimethylparaphenylendiamins durch das wohlfeilere Dimethylanilin ersetzt wird. Ausserdem ist die Ausbeute grösser und das erzielte Produkt reiner.

Oxydirt man ein Gemisch von Dimethylparaphenylendiamin und Dimethylanilin bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, so tritt die letztere Base nicht in Reaktion, die Methylenblaubildung findet nur auf Kosten des Diamins statt.

Auch durch Oxydation des Dimethyldiamidodiphenylamins bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff findet nur eine spurenweise Methylenblaubildung statt. Dagegen wird das Dimethyldiamidodiphenylamin durch Oxydation bei Gegenwart von Thiosulfaten leicht in die Indamin-Thiosulfosäure übergeführt, die dann glatt in Methylenblau verwandelt werden kann.

Das Methylenblau ist ohne Zweifel das Tetramethylderivat des Lauth'schen Violetts, obwohl es bisher noch nicht durch Methyliren desselben dargestellt werden konnte. Seine Constitution ist der des Tetramethylindamins völlig analog. Wie in diesem muss auch hier ein fünfwerthiges Stickstoffatom angenommen werden, welches ausser zwei Methylgruppen ein Hydroxyl oder ein

Säureradikal trägt. Dem Chlorhydrat kommt demnach die oben angeführte Constitutionsformel zu.

Die Eigenschaften des Methylenblaus stimmen mit dieser Auffassung überein und sind die einer Ammoniumbase. Aus seinen Salzen lässt sich die freie Base nur schwierig abscheiden.

Die Base, durch Zersetzung des Chlorhydrats mit Silberoxyd erhalten, entspricht wahrscheinlich der Formel: $C_{16}H_{18}N_3S \,.\, OH$.

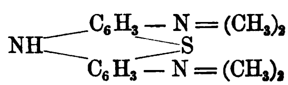
Sie ist in Wasser leicht mit blauer Farbe löslich.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}N_3SCl$, bildet kleine glänzende, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Chlorzinkdoppelsalz (Methylenblau des Handels). In reinem Wasser leicht, in chlorzinkhaltigem schwer lösliche, kupferglänzende Nadeln.

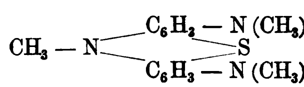
Jodhydrat, $C_{16}H_{18}N_3SJ$. Braunglänzende Nadeln, in Wasser schwer löslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Methylenblau mit grüner Farbe. Durch Reduktionsmittel wird es sehr leicht in seine Leukobase, das Tetramethyldiamidothiodiphenylamin



umgewandelt.

Diese Base bildet farblose Blättchen, welche sich an der Luft schnell wieder zu Methylenblau oxydiren. Jodmethyl führt dieselbe in das Dijodmethylat des Pentamethyldiamidothiodiphenylamins



über (*4*).

Da letztere Verbindung auch beim Methyliren der Leukobase des Lauth'schen Violetts entsteht, so ist dadurch der Zusammenhang beider Farbstoffe nachgewiesen.

Das Methylenblau färbt, analog den meisten Ammoniumbasen, Wolle nur schwierig an, wird jedoch von Seide und mit Tannin gebeizter Baumwolle leicht fixirt. Auch gegen ungebeizte Pflanzenfaser zeigt es einige Verwandtschaft.

Das Methylenblau ist von allen blauen basischen Farbstoffen der wichtigste. Es zeichnet sich durch bedeutende Lichtechtheit aus und findet die ausgedehnteste Anwendung in Kattundruck und

Baumwollfärherei, wo es in Form seines Tanninlacks befestigt wird. Wie viele Ammoniumbasen, zeigt es eine geringe Verwandtschaft zur Wollenfaser. Die damit erzeugte Nüance ist ein grünstichiges Blau, welches namentlich auf Baumwolle einen etwas matten, indigoähnlichen Ton zeigt. Es wird häufig mit Methylviolett, Malachitgrün und anderen basischen Farbstoffen in verschiedener Weise nüancirt.

Die recht zahlreichen Patente, welche vor Entdeckung des Thiosulfatprocesses zur Darstellung des Methylenblaus genommen wurden, können hier übergangen werden, da sie im Princip meist alle auf das oben angegebene Schwefelwasserstoffverfahren herauskommen.

Methylengrün.

Durch Behandlung des Methylenblaus mit salpetriger Säure entsteht ein Körper, welcher die Faser mit schön dunkelgrüner Nüance anfärbt (*20*).

Ein Produkt von ganz gleichen Eigenschaften erhält man, wenn eine Lösung von Methylenblau in concentrirter Schwefelsäure mit 1 Mol. Salpetersäure versetzt wird Das Methylengrün dürfte demnach ein Mononitro-Methylenblau sein. Durch Reduktion entsteht daraus eine Leukoverbindung, welche bei der Oxydation in einen blauen Farbstoff übergeht (E. Nölting, Privatmittheilung).

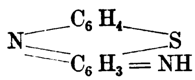
Dem Methylenblau analoge Farbstoffe wurden von Oehler (*21*) aus Monoäthylparaphenylendiamin nach dem Schwefelwasserstoffverfahren und von Cassella & Co. aus Monoäthyltoluylendiamin nach dem Thiosulfatverfahren dargestellt. Letzteres kommt unter dem Namen „Neumethylenblau N“ in den Handel, ist dem Methylenblau völlig analog und entsteht durch dieselbe Reaktion wie dieses, mit dem Unterschiede, dass als Ausgangsmaterial nicht das Nitrosodimethylanilin, sondern das p Nitrosoäthyl-Orthotoluidin dient (*21a*).

Aus der Nitrosoverbindung der Aethylbenzylanilinsulfosäure ist ein dem Methylenblau analoges Produkt dargestellt worden. Dasselbe enthält in den beiden Benzylresten je eine Sulfogruppe und erhält dadurch den Charakter eines Säurefarbstoffes. Dieser, unter dem Namen „Thiocarmin“ in den Handel gebrachte Farb-

20) D. R. P. 38 979 Friedl. I p. 266 — *21*) Oehler, D. R. P. 12 932 v. 14. Juli 1880 — *21a*) Pat. Anm. 3603 Kl. 22.

stoff zeigt eine grünlichblaue Nüance. Er wird wegen seines hohen Egalisationsvermögens als Ersatz für Indigocarmin empfohlen, besitzt jedoch eine nur geringe Lichtechtheit (*22*).

Imidothiodiphenylimid, Thiazim.


(*4*).

Dieser Körper, welcher als Typus der einfachsten Thiazime angesehen werden muss, unterscheidet sich vom Lauth'schen Violett durch den Mindergehalt einer Amidogruppe und entsteht durch Oxydation des Monamidothiodiphenylamins.

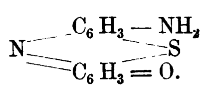
Base: kleine rothbraune Nadeln, in Alkohol und Aether mit braunrother Farbe löslich.

Chlorhydrat $C_{12}H_8N_2SHCl + 1^1/_2 H_2O$. In Aether unlöslicher brauner Niederschlag. In Wasser mit blauviolettem, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich.

Chlorzinkdoppelsalz, $(C_{12}H_8N_2SHCl)_2 ZnCl_2$. Lange, braunviolette Nadeln.

Die nachstehenden Körper müssen in die Klasse der Thiazone gezählt werden, sie unterscheiden sich von den Thiazimen durch das Vorhandensein eines Chinonsauerstoffs, welcher die in diesen vorhandene Imidgruppe vertritt. Jedoch kann das Thionolin ebenso gut als Oxythiazim wie als Amidothiazon betrachtet werden.

Thionolin (*4*). (*Amidothiazon.*)



Entsteht durch Oxydation von p Amidophenol bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, sowie aus dem Lauth'schen Violett durch Behandlung mit Alkalilauge. Im letzteren Falle wird die Imidgruppe in Form von Ammoniak ausgeschieden.

Die Base bildet grünglänzende, gelbbraune Blättchen, das Chlorhydrat feine schwarze, in Wasser mit rothvioletter Farbe lösliche Nadeln.

---

22) Friedl. II p. 156.

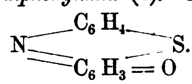
Das Dimethylderivat des Thionolins (Methylenviolett) entsteht durch Kochen des Methylenblaus mit Alkalilauge (neben Methylenazur, dem Sulfon des Methylenblaus, $C_{16}H_{17}N_3SO_2$) (*4*).

Base, $C_{14}H_{12}SON_2$, lange Nadeln.

Die violette alkoholische Lösung fluorescirt rothbraun.

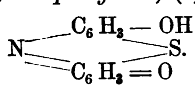
Chlorhydrat, grünglänzende Nadeln, färbt Seide violett, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Oxythiodiphenylimid (*4*). *Thiazon.*



Bildet sich durch Oxydation des Oxythiodiphenylamins (aus Oxydiphenylamin und Schwefel erhalten). Rothbraune Nadeln, in Aether, Aceton etc. schwer mit orangerother Farbe löslich.

Thionol (*Dioxythiodiphenylimid*) (*4*). *Oxythiazon.*



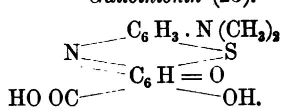
Entsteht neben Thionolin (s. oben) beim Kochen des Lauth'schen Violetts mit Alkali oder verdünnter Schwefelsäure, ferner durch Behandlung des Thiodiphenylamins mit 75 procentiger Schwefelsäure.

In Wasser unlöslich. Krystallisirt aus Salzsäure in grünen Nadeln, welche Salzsäure enthalten. Zeigt gleichzeitig einen schwachen Basen- und einen stärkeren Säurecharakter.

Die sauren Lösungen sind rothviolett, die alkalischen violett gefärbt.

Bariumsalz, $C_{12}H_7NSO_2 . BaO$. Grünglänzende, in Wasser lösliche Blättchen.

Gallothionin (*23*).



Dieser Farbstoff entsteht durch gemeinschaftliche Oxydation von Gallussäure mit dem Mercaptan oder Disulfid des Dimethyl-

23) Nietzki, D. R. P. 73 556.

paraphenylendiamins in alkalischer Lösung. Aehnlich dem Gallocyanin erzeugt derselbe auf metallischen Beizen (namentlich Chromoxyd) blauviolette Färbungen. Er besitzt sowohl schwach saure als basische Eigenschaften und bildet daher mit Säuren und Basen Salze.

Ein anderer beizenziehender Thioninfarbstoff entsteht durch Einwirkung von β Naphtochinonsulfosäure auf die Thiosulfosäure des Dimethylparaphenylendiamins unter Austritt der Sulfogruppe des Chinons. Der Körper kommt unter dem Namen „Brillant-Alizarinblau“ in den Handel und erzeugt auf chromirter Wolle ein schönes Blau (*24a*).

Methylenroth.

$$Cl\,(CH_3)_2\,N = C_6\,H_3{<}\begin{matrix}N\\S\end{matrix}{>}S \quad (4,\ 24).$$

Entsteht neben Methylenblau, wenn Dimethylparaphenylendiamin bei Gegenwart eines grossen Schwefelwasserstoffüberschusses oxydirt wird.

Es bildet sich ferner, wenn das Supersulfit des Dimethylparaphenylendiamins mit Eisenchlorid oxydirt wird (*24*).

Das Chlorhydrat, $C_8\,H_9\,N_2\,S_2\,H\,Cl$, ist in Wasser leicht löslich und wird durch Phenol aus dieser Lösung extrahirt. Das Jodhydrat ist schwieriger löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in dicken Prismen. Alkalien zerstören die Färbung der Salze, Säuren stellen sie wieder her. Bei der Reduktion mit Zinkstaub entweicht Schwefelwasserstoff und es entsteht das Mercaptan des Dimethylparaphenylendiamins.

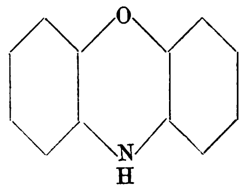
4. Oxazime und Oxazone.

Diese Klasse von Farbstoffen unterscheidet sich von der vorigen dadurch, dass ihre Repräsentanten an Stelle des dort vorhandenen Schwefels ein Sauerstoffatom enthalten, welches die beiden Benzolkerne eines Indamin- oder Indophenolrestes verkettet

---

24) Annal. 251 p. 1 u. 230, p. 73 u. 211 — *24a*) D. R. P. 85 046 Bayer & Co.

und zum chromophoren Bindestickstoff die Orthostellung einnimmt. Sie leiten sich daher vom Phenoxazin:



in ähnlicher Weise ab, wie die schwefelhaltigen Körper vom Thiodiphenylamin. Analog den letzteren bezeichnen wir die Körper, welche die Chinonimidgruppe enthalten, als Oxazime, während bei Gegenwart eines Chinonsauerstoffs der Name Oxazone gebraucht wird.

Es entstehen diese Körper durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin, Nitrosophenolen oder den entsprechenden Chinonchlorimiden auf (namentlich mehrwerthige) Phenole, oder des hydroxylirten Nitrosodimethylanilins (Nitrosodimethylmetaamidophenols) auf Amine.

Bei der Einwirkung solcher Nitrosokörper auf Amine oder Phenole reicht der Sauerstoff der Nitrosogruppe nicht aus, um die für die Bildung des Farbstoffes erforderliche Wasserstoffabspaltung zu bewirken. Die Bildung des Naphtolblaus aus β Naphtol und Nitrosodimethylanilin geht z. B. nach folgender Gleichung vor sich:

$$\underset{\text{Nitroso-dimethylanilin}}{C_8H_{10}N_2O} + \underset{\text{Naphtol}}{C_{10}H_8O} = \underset{\text{Naphtolblau.}}{C_{18}H_{14}N_2O} + H_2O + H_2$$

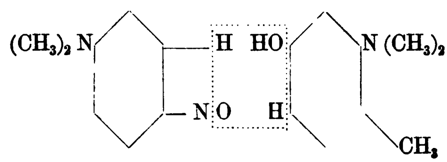
Die hier austretenden 2 Wasserstoffatome reduciren ein weiteres halbes Molekül Nitrosodimethylanilin zu Dimethylparaphenylendiamin, welches sich stets in den Mutterlaugen vorfindet. Merkwürdigerweise aber scheint ein dementsprechender Ueberschuss von Nitrosodimethylanilin (3 : 2 Moleküle) die Ausbeute an Farbstoff in keinem Fall zu erhöhen.

A. Oxazime.

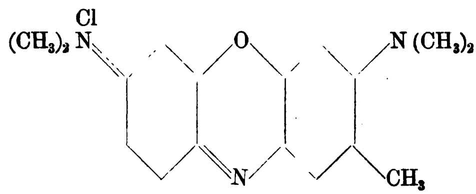
Von den Oxazimen der reinen Benzolreihe sind bisher nur wenige bekannt und noch weniger genau untersucht worden.

Das dem Methylenblau entsprechende Tetramethylamidodiphenazimchlorid oder ein Homologes desselben dürfte wohl in

einem Farbstoff vorliegen, welcher seit einiger Zeit unter dem Namen „Capriblau“ in den Handel kommt. Er entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Dimethylmetaamidokresol offenbar nach folgendem Schema:



Nitrosodimethylanilin Dimethylmetaamidokresol



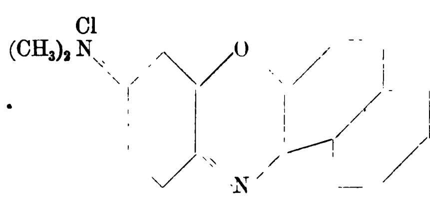
Capriblau.

Der Farbstoff erzeugt auf Seide und tannirter Baumwolle ein sehr grünstichiges Blau.

Meldola's Naphtolblau (Dimethylnaphtophenazimchlorid),

$C_{18}H_{15}N_2OCl$ (*25*, *26*).

Dieser Körper entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf β Naphtol unter gleichzeitiger Bildung von Dimethylparaphenylendiamin. Er kann auch durch gemeinsame Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin und β Naphtol erhalten werden. Der Stickstoff der Nitrosogruppe tritt hier in Ortho- (*a*) Stellung zum Hydroxyl, und dem Farbstoff kommt die nachstehende Constitution zu:



25) Meldola, Ber. 12 p. 2065 — *26*) Nietzki u. Otto, Ber. 21, 1590 u. 1736.

Die Base ist mit rother Farbe in Benzol löslich.

Chlorid, $C_{18}H_{15}N_2OCl$, sowie das Chlorzinkdoppelsalz bilden bronzefarbene Nadeln, welche sich in Wasser mit violettblauer Farbe lösen.

Platinsalz, $(C_{18}H_{15}N_2OCl)_2PtCl_4$.

Der Körper färbt mit Tannin gebeizte Baumwolle an und erzeugt ein etwas trübes, indigoähnliches Violettblau. Er findet unter dem Namen „Echtblau" technische Verwendung. Alle Salze des Körpers zeigen die Eigenschaft, dass ihr Staub die Schleimhäute in hohem Grade reizt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird der Körper grünlichblau gefärbt. Der Körper wurde fast gleichzeitig von Meldola und von Witt dargestellt und von Ersterem beschrieben.

Lässt man Chinondichlorimid auf β Naphtol einwirken, so entsteht der einfachste Repräsentant dieser Klasse, das Naphtophenoxazim. Dasselbe besitzt in Form seiner Salze eine rothe Farbe.

Die Base selbst ist gelb gefärbt ohne Fluorescenz, die Salze lösen sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen durch Blau in Roth übergeht (*26*).

Aus α Naphtol entsteht unter denselben Bedingungen ein Farbstoff, welcher sich in verdünnter Salzsäure mit rother Farbe löst, sich jedoch mit grauvioletter Farbe auf der Faser fixirt.

Muscarin (Hydroxylirtes Naphtolblau) (*27*).

Unter diesem Namen kommt seit längerer Zeit ein Hydroxylderivat des Naphtolblaus in den Handel, welches, diesem analog, durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf das Dioxynaphtalin von der Stellung 2:7 dargestellt wird. Von dem Naphtolblau unterscheidet es sich in chemischer Beziehung durch das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe an der Stelle 7 (Bindestickstoff auf 1 stehend).

Der Körper bildet grünschillernde, in Lösung blau gefärbte Salze, während der Base eine violettrothe Färbung zukommt. Von Natron- und Kalilauge (nicht von Ammoniak) wird sie mit gelbbrauner Farbe gelöst.

---

27) Nietzki u. Bossi, Ber. 25 p. 2994.

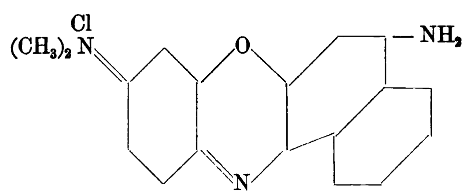
Auf tannirter Baumwolle erzeugt sie eine Färbung, welche sich von der des Naphtolblaus durch lebhafteren Ton und blauere Nüance unterscheidet.

Chinondichlorimid erzeugt mit Dioxynaphtalin einen rothvioletten Farbstoff, welcher als einfachster Repräsentant dieser Klasse angesehen werden muss.

Durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf das Dioxynaphtalin der Stellung 2:6 entsteht ein dem Muscarin analoger Farbstoff, welcher sich auf tannirte Baumwolle mit grüner Farbe fixirt.

Nilblau (Amidirtes Naphtolblau) (*28*).

Dieser Körper, welcher durch Einwirkung von Nitrosodimethylmetaamidophenol auf *α*Naphtylamin entsteht, ist ohne Zweifel das Amidoderivat des Naphtolblaus von der Constitution:



Dasselbe erzeugt auf Seide und tannirter Baumwolle ein sehr reines grünstichiges Blau. Alkalien fällen aus seiner Lösung die rothe Base. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die beim Verdünnen durch Grün in Blau übergeht. Es ist nicht mit Bestimmtheit ersichtlich, ob dem Nilblau die obige Formel zukommt, oder ob dasselbe den Chinonimidrest in der Naphtalingruppe enthält. Der starke Basencharakter der Substanz spricht für die Existenz einer Ammoniumgruppe, also für erstere Formel.

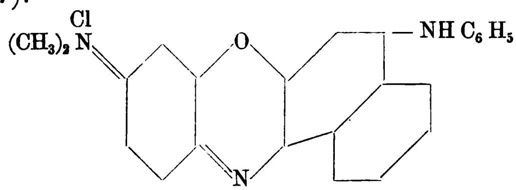
Cyanamine.

Mit obigem Namen belegte Witt den von ihm entdeckten ersten Repräsentanten einer Klasse von Farbstoffen, welche, wie spätere Untersuchungen von Nietzki und Bossi zeigten, zum Nilblau in sehr nahen Beziehungen stehen. Diese Körper bilden sich bei Einwirkung primärer oder secundärer Amine auf das Meldola'-

28) D. R. P. 45268, Badische Anilin- und Sodafabrik.

sche Naphtolblau. Dabei tritt ein Rest des betreffenden Amins in die Para-(α) Stelle zum Bindestickstoff in den Naphtalinrest ein.

Reagirt Anilin auf das Naphtolblau, so entsteht ein Farbstoff, welcher identisch mit dem Einwirkungsprodukt von Nitrosodimethylmetaamidophenol auf Phenyl-α Naphtylamin ist. Durch letztere Bildungsweise wird der Körper als phenylirtes Nilblau charakterisirt. Seine Constitution entspricht demnach der Formel (*27*):



Möglicherweise ist hier aber auch die Chinonimidgruppe nach dem Naphtalin hinüber verlegt.

Bei der Bildung des Körpers aus Naphtolblau findet die Abspaltung zweier Wasserstoffatome statt, welche vermuthlich einen Theil dieses Farbstoffes in die Leukoverbindung überführen.

Das Chlorhydrat des Körpers krystallisirt in grünschillernden Nadeln, ist in Wasser schwer, in heissem Alkohol leicht löslich. Die heisse alkoholische Lösung färbt sich nach Zusatz von Ammoniak roth und lässt nach einigen Augenblicken die Base in braunschillernden Nadeln fallen, ein Verhalten, welches für die ganze Körperklasse charakteristisch ist.

Das Muscarin (siehe oben) liefert mit Anilin eine Substanz, welche als Hydroxylderivat der obigen anzusehen ist. Durch Einwirkung von Dimethylamin auf Naphtolblau entsteht ein Farbstoff, welcher unter dem Namen „Neumethylenblau" Verwendung findet und vermuthlich ein dimethylirtes Nilblau ist. Auf Seide und tannirter Baumwolle erzeugt er Färbungen, welche den mit Nilblau dargestellten ähnlich sind.

Unter dem Namen „Cyanamin" beschreibt Witt (*29*) einen Körper, welchen er durch Behandlung des Naphtolblaus mit Alkalilauge erhielt. Etwas später wurde derselbe von der Firma Cassella & Co. durch Behandeln des letzteren Farbstoffes mit Dimethylparaphenylendiamin dargestellt (*30*).

---

29) Witt, Ber. 23 p. 2247 — *30*) Patentanmeld. 3142 Kl. 22, Friedl. II p. 164.

Offenbar unterscheidet sich diese Substanz von dem Anilineinwirkungsprodukt nur durch das Vorhandensein einer Gruppe — $N(CH_3)_2$ in der Parastelle des Anilinrestes. Dieser Auffassung entspricht auch die von Witt für das Chlorid aufgestellte Formel:

$$C_{26}H_{26}N_4OCl_2.$$

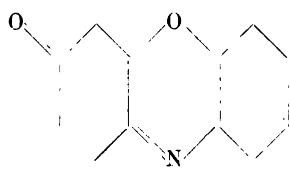
Von den oben beschriebenen Körpern unterscheidet sich der vorliegende durch den zweisäurigen Charakter seiner Salze. Wie bei jenen wird die rein blaue Farbe der Salze durch Alkalien in eine rothe umgewandelt (*29*).

Von allen Cyanaminen scheint allein das Dimethylaminprodukt technische Verwendung erlangt zu haben.

B. Oxazone.

Die Oxazone unterscheiden sich von den Oxazimen dadurch, dass die in diesen vorhandene Chinondiimidgruppe durch die Chinonimidgruppe $HN = C_6H_4 = O$ vertreten ist. Für die Imidgruppe steht hier also der Chinonsauerstoff.

Das typische Oxazon:

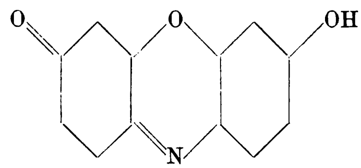


ist nicht bekannt. Ebensowenig existirt ein dem Naphtolblau analoges Naphtalinderivat. Alle hierher gehörenden bekannten Körper sind Hydroxyl- oder Amidoderivate, und von letzteren lässt sich niemals mit Bestimmtheit sagen, ob amidirte Oxazone oder hydroxylirte Oxazime vorliegen. Zu letzterer Kategorie gehört das Gallocyanin, das Resorufamin, sowie einige analoge Produkte.

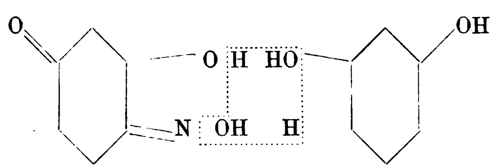
Wir behandeln hier die Hydroxylderivate, als zweifellose Oxazone, zuerst. In diese Gruppe gehören hauptsächlich die von Weselsky entdeckten Resorcinfarbstoffe.

Resorufin (Weselsky's Diazoresorufin) (*31*, *32*, *33*, *35*).

Oxydiphenoxazon



Dieser Körper wurde von Weselsky, neben Resazurin, bei der Behandlung einer ätherischen Resorcinlösung mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure erhalten. Es bildet sich ferner durch Reduktion des Resazurins, sowie durch Erhitzen desselben mit concentrirter Schwefelsäure. Seine Bildung tritt ferner ein, wenn Resorcin in concentrirt schwefelsaurer Lösung mit salpetriger Säure oder Körpern, welche diese leicht bilden, wie Salpetersäure, verschiedene Nitro- und Nitrosoderivate (Nitrobenzol) erhitzt wird. Bei diesen Reaktionen entsteht offenbar zunächst Nitrosoresorcin, welches sich mit einem Resorcinüberschuss folgendem Schema gemäss zu Resorufin condensirt.



Nitrosoresorcin. **Resorcin.**

Für obige Constitutionsformel sprechen ferner die Bildung aus Nitrosophenol, sowie Chlorchinonimid und Resorcin einerseits und aus Nitrosoresorcin und Phenol andrerseits. Schliesslich die Bildung durch Oxydation eines Gemisches von Amidoresorcin mit Resorcin oder Phenol, sowie von Paraamidophenol und Resorcin in schwefelsaurer Lösung mit Braunstein. In allen Fällen entsteht hier zunächst ein mit rein blauer Farbe in Schwefelsäure löslicher Körper (vermuthlich das entsprechende Indophenol),

---

31) Weselsky, Annal. 162 p. 273 — *32*) Weselsky u. Benedikt, Wien. Monatsh. I p. 886, Ber. 14 p. 530 — *33*) Nietzki, Dietze u. Mäckler, Ber. 22 p. 3020.

welcher beim Erhitzen in das mit rothvioletter Farbe in der Säure gelöste Resorufin übergeht.

Das Resorufin bildet kleine braunrothe Krystalle, welche sich wenig in Alkohol, Aether und Eisessig, leichter in Anilin, sowie in heisser concentrirter Salzsäure lösen. Es löst sich leicht in Alkalien und diese Lösungen zeichnen sich durch rosarothe Färbung mit prachtvoll zinnoberrother Fluorescenz aus. Säuren fällen daraus das Resorufin in gelbbraunen Nädelchen. Das Kaliumsalz bildet braune, in concentrirter Pottaschelösung unlösliche Nadeln. In Wasser ist es ausserordentlich leicht löslich.

Acetylderivat, $C_{12}H_6NO_3C_2H_3O$.

Entsteht durch Erwärmen des Resorufins, sowie auch durch längeres Kochen des Resazurins mit Essigsäureanhydrid. Braungelbe, bei 223° schmelzende Nadeln.

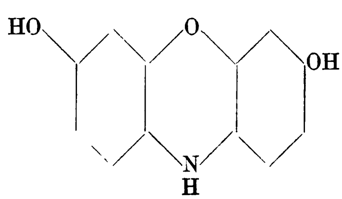
Aethyläther, $C_{12}H_6NO_3C_2H_5$.

Aus Resorufinsilber mit Jodäthyl. Orangerothe, bei 225° schmelzende Nadeln.

Leukoresorufin, $C_{12}H_9NO_3$.

Entsteht durch Reduktion des Resorufins mit Zinkstaub oder Zinnchlorür.

Das Chlorhydrat bildet lange, seidenglänzende Nadeln, die sich an der Luft schnell grün färben. Bei der Behandlung mit Alkalien oxydirt es sich schnell zu Resorufin. Mit Essigsäureanhydrid geht es in das farblose Triacetylderivat vom Schmelzpunkt 216 über. Das Leukoresorufin muss als Dioxyphenoxazin von der Formel:



aufgefasst werden.

Tetrabromresorufin, $C_{12}H_3Br_4NO_3$ (*34*).

Entsteht durch Behandlung des Resorufins mit Brom. Der Körper besitzt sowohl im freien Zustande als in dem seiner Salze eine violettblaue Farbe und erzeugt auf Seide und Wolle blaue, stark roth fluorescirende Färbungen. Es hat unter dem Namen: „Fluorescirendes Blau" technische Verwendung gefunden.

Das Natriumsalz, $C_{12}H_2Br_4NO_3Na + 2H_2O$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grünglänzenden Nadeln.

Resazurin, $C_{12}H_7NO_4$ (Weselsky's Diazoresorcin) (*31*, *32*, *35*, *33*, *36*).

Entsteht neben Resorufin durch Einwirkung rother Salpetersäure auf eine ätherische Resorcinlösung. Ferner durch Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf ein Gemisch von Resorcin und Mononitrosoresorcin in alkoholischer Lösung (*36*). Es löst sich in Alkohol und Eisessig ziemlich schwierig mit gelbrother Farbe. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt es in unschmelzbaren grünschillernden Nadeln.

Von Alkalien wird es mit blauer Farbe und schön rother Fluorescenz gelöst. Durch Reduktionsmittel (Zinkstaub, Eisenchlorür, Zinnchlorür, schweflige Säure etc.) wird es in Resorufin und bei energischerer Reduktion in Leukoresorufin übergeführt.

Natriumsalz, $C_{12}H_6NO_4Na$. Krystallisirt beim Lösen des Körpers in warmer Sodalösung in grünschillernden Nadeln aus.

Acetylderivat, $C_{12}H_6NO_4C_2H_3O$.

Entsteht beim vorsichtigen Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. (Bei längerem Kochen entsteht Acetylresorufin.) Rubinrothe, bei 222° schmelzende Nadeln. (Aus Alkohol.)

Aethyläther, $C_{12}H_6NO_4 . C_2H_5$.

Aus dem Silbersalz durch Aethyljodid. Dunkelrothe, bei 120° schmelzende Nadeln. Entsteht auch, neben Resorufinäther, bei Einwirkung rother Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Monoäthylresorcin.

---

34) Bindschedler und Busch, D.R.P. No. 14622 — *35*) Brunner und Krämer, Ber. 17 p. 1847 — *36*) Nietzki, Ber. 24 p. 3366.

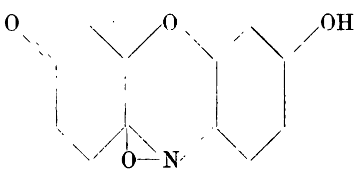
Tetrabromresazurin, $C_{12}H_3Br_4NO_4$.

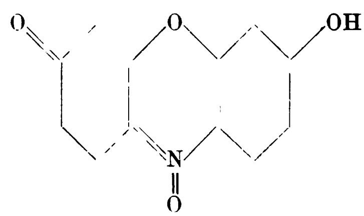
Rein blauer, nicht fluorescirender Farbstoff. Geht durch Reduktion leicht in das fluorescirende Tetrabromresorufin über. Natriumsalz, $C_{12}H_2Br_4NO_4Na + 2H_2O$, grünglänzende Nadeln.

Das Resazurin unterscheidet sich vom Resorufin durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms.

Dieses wird durch Reduktionsmittel leicht abgespalten, aber auch in dieser Hinsicht indifferente Agentien, wie concentrirte Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid und Anilin, bewirken bei hoher Temperatur und langer Einwirkung eine Umwandlung in Resorufin oder seine Derivate.

Vermuthlich findet hier die Reduktion auf Kosten eines Theils der Substanz statt. Dieses Verhalten, sowie die oben citirte Bildung durch Oxydation gleicher Moleküle Resorcin und Mononitrosoresorcin sprechen dafür, dass dieses Sauerstoffatom der Nitroso- bezw. Isonitrosogruppe angehört. Die Constitution des Körpers dürfte mithin einer der nachstehenden Formeln entsprechen (*36*), von welchen erstere dem Azoxybenzol analog ist.





Orcirufin, $C_{14}H_{11}NO_3$ (*31*, *35*, *37*).

Ist der dem Resorufin entsprechende Orcinfarbstoff und entsteht aus Orcin in ganz ähnlicher Weise, wie dieses aus Resorcin. Die Bildung eines dem Resazurin entsprechenden Körpers ist dabei nicht beobachtet worden.

Dunkelbraune Nadeln, in Alkalien mit Farbe und Fluorescenz des Resorufins löslich. $C_{14}H_{10}NO_3Na$. Blauschillernde Nadeln. Acetylderivat. Schmelzpunkt 204°.

Aethyläther. Gelbrothe Nadeln. Schmelzpunkt 269°.

---

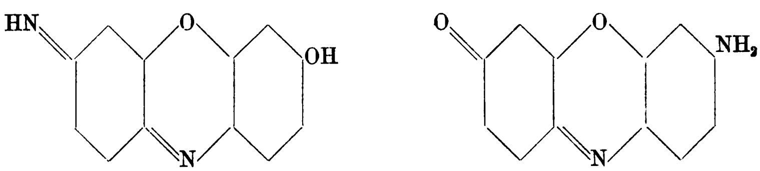
37) Nietzki u. Mäckler, Ber. 23 p. 718.

Das Orcirufin geht bei der Behandlung mit Brom in ein fluorescirendes Blau über, welches vermuthlich ein dem Rosorufinfarbstoff entsprechendes Tetrabromderivat ist.

Resorufamin und Orcirufamin (*37*).

Beide Körper sind die dem Resorufin und Orcirufin entsprechenden Amido-Oxazone.

Zwar ist hier nicht mit Sicherheit zwischen den beiden tautomeren Formeln:



Resorufamin.

zu entscheiden, doch lässt der entschiedene Basencharakter und die Diazotirbarkeit der Substanzen auf die Amidooxazonformel schliessen.

Resorufamin, $C_{12} H_8 N_2 O_2$. Entsteht durch Einwirkung von Chinondichlorimid auf Resorcin in heisser alkoholischer Lösung.

Orcirufamin, $C_{13} H_{10} N_2 O_2$. Bildet sich in analoger Weise aus Orcin und Chinondichlorimid. Braune Nadeln.

Acetylderivat, $C_{13} H_9 N_2 O_2 C_2 H_3 O$. Braune Nadeln.

Resorufamin und Orcirufamin sind ausgesprochene aber schwache Basen. Sie lösen sich im freien Zustande in Alkohol mit violetter Farbe. Die Lösung der Säuresalze aber zeigt die rothe Farbe und Fluorescenz, welche das Resorufin in alkalischer Lösung besitzt. Die Salze dissociiren leicht. Durch salpetrige Säure werden sie in Diazokörper übergeführt.

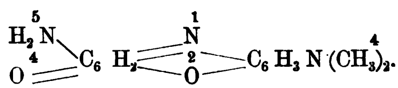
Dimethylresorufamin (Dimethylamidooxazon) bildet sich durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin oder Nitrosodimethylmetaamidophenol auf Resorcin.

Orcin bildet unter gleichen Bedingungen einen analogen Körper. Beide zeigen die der ganzen Körpergruppe eigene Fluorescenz.

Das Dimethylresorufamin ist in Wasser und verdünnten Säuren fast unlöslich und besitzt eine violette Farbe, bildet dagegen einen tief blauen Tanninlack. Auf dieser Eigenschaft des Körpers be-

ruht eine von Ullrich (Höchster Farbwerke) entdeckte Methode zur Erzeugung indigoblauer Färbungen auf der Baumwollfaser. Es wird zu diesem Zwecke ein Gemisch von feinzertheiltem Nitrosodimethylanilin, Resorcin und Tannin mit einem Verdickungsmittel aufgedruckt. Beim Dämpfen entsteht der Farbstoff und bleibt als Tanninlack auf der Faser haften. Mittels des so erhaltenen „Resorcinblaus“ werden sehr seifen- und lichtechte Färbungen erhalten, welche als Ersatz für Indigküpenblau starke Verwendung finden.

Asymmetrisches Dimethyldiamidooxazon (*38*).



Entsteht nach Möhlau durch alkalische Oxydation des Oxydimethylparaphenylendiamin (durch Reduktion von Nitrosodimethylmetaamidophenol) in alkalischer Lösung. Es treten zwei Moleküle dieser Base unter Abspaltung von Dimethylamin zusammen. Die Base bildet gelbe, bei 233° schmelzende Blättchen. Die Lösung der Salze ist blauviolett, roth fluorescirend. Durch Abspalten der Amidogruppe geht es in Dimethylresorufamin über (s. oben). Auch die entsprechenden Diäthylderivate sind dargestellt.

Gallocyanin (*39*, *26*).

Lässt man in heisser alkoholischer oder Eisessiglösung Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure einwirken, so krystallisiren grünglänzende Nadeln einer Verbindung aus, welche unter dem Namen Gallocyanin starke Verwendung in Färberei und Druckerei gefunden hat.

In den Mutterlaugen findet sich stets Dimethylparaphenylendiamin. Das Gallocyanin löst sich schwierig in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig. Die Lösungen besitzen eine blauviolette Farbe. Es zeigt sowohl saure als basische Eigenschaften. Alkalien lösen es leicht mit röthlich violetter Farbe, Säuren scheiden es aus dieser Lösung wieder ab.

---

38) Möhlau, Ber. 25 p. 1055 — *39*) H. Köchlin, D. R. P. 19 580 vom 17. Dec. 1881, Friedl. I p. 269.

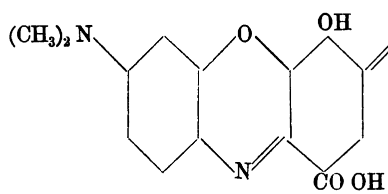
Ueberschüssige Salzsäure löst es schwierig. Die Lösung ist rothviolett, die in concentrirter Schwefelsäure blau gefärbt. Mit Natriumbisulfit bildet es eine krystallinische, wenig gefärbte Verbindung.

Die Zusammensetzung des Gallocyanins entspricht der Formel $C_{15}H_{12}N_2O_5$. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$3\,C_8H_{10}N_2O + 2\,C_7H_6N_5 = 2\,C_{15}H_{12}N_2O_5 + C_8H_{12}N_2 + 3\,H_2O.$$

Nitrosodimethylanilin Gallussäure Gallocyanin Dimethylparaphenylendiamin.

Das Gallocyanin kann als Dimethylamido - Oxyoxazoncarbonsäure aufgefasst werden, und seine Constitution entspricht demnach der Formel:



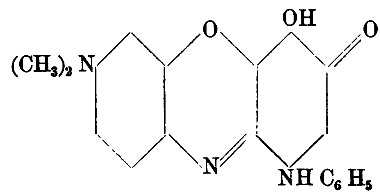
Die Thatsache jedoch, dass der Gallocyaninmethyläther ein Diacetylderivat bildet, mithin zwei Hydroxyle zu enthalten scheint, würde für die tautomere Oxazimformel sprechen. Nach dieser Auffassung müsste das Gallocyanin eine Dimethylammoniumgruppe enthalten, deren basischer Charakter durch die Carboxylgruppe abgesättigt ist.

Das Gallocyanin gehört zu den beizenfärbenden Farbstoffen. Mit Eisen, Thonerde, namentlich aber mit Chromoxyd bildet es schön violett gefärbte, sehr beständige Lacke. Aus diesem Grunde findet es starke Verwendung in der Kattundruckerei. Man druckt es meist mit Natriumbisulfit und Chromacetat auf und dämpft, wobei der unlösliche Chromlack auf der Faser niedergeschlagen wird. Auch zum Färben chromirter Wolle wird es viel benutzt.

Das Gallocyanin kommt in Form einer Paste zur Verwendung.

Erhitzt man das Gallocyanin mit Anilin, so findet Abspaltung von Kohlensäure statt, und der einwerthige Anilinrest tritt an die Stelle der Carboxylgruppe. Es findet also eine ähnliche Reaktion statt, wie bei der Bildung der Cyanamine aus dem Naphtolblau. Auch hier wirkt der austretende Wasserstoff reducirend auf einen Theil des Farbstoffes.

Dem gebildeten Körper kommt die Constitution (*27*):



zu. Lässt man concentrirte Schwefelsäure auf diese Verbindung reagiren, so tritt eine Sulfogruppe in den Anilinrest ein. Die entstandene Sulfosäure färbt Chrombeize mit rein blauer Farbe an und findet unter dem Namen „Delphinblau" als Farbstoff Verwendung.

Gallussäuremethyläther reagirt auf Nitrosodimethylanilin in ähnlicher Weise und erzeugt einen Gallocyaninmethyläther, $C_{15}H_{11}N_2O_5CH_3$, welcher unter dem Namen „Prune" als Farbstoff Verwendung findet (*26*).

Während beim Gallocyanin die sauren Eigenschaften überwiegend sind, ist der Methyläther eine ausgesprochene Base, welche beständige, wasserlösliche Salze bildet. Er fixirt sich, analog anderen basischen Farbstoffen, auf tannirter Baumwolle, verhält sich jedoch den Metallbeizen gegenüber wie Gallocyanin und erzeugt auf Chrombeize ein schönes Blauviolett.

Durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallaminsäure entsteht ein dem Gallocyanin ähnlicher Farbstoff, welcher unter dem Namen „Gallaminblau" Verwendung findet.

Liebermann'sche Phenolfarbstoffe (*40*).

Werden Phenole in concentrirter Schwefelsäurelösung bei einer Temperatur von 40—50° mit salpetriger Säure behandelt, so entstehen eigenthümliche, meist violett oder blau gefärbte Körper, welche einen ausgesprochenen Säurecharakter zeigen, sich in Alkalien lösen und durch Säuren aus dieser Lösung gefällt werden.

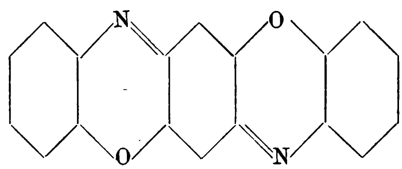
Die aus den mehrwerthigen Phenolen erhaltenen Farbstoffe dürften dem Resorufin analoge Oxazonfarbstoffe sein. Wenigstens ist der Liebermann'sche Orcinfarbstoff mit dem Orcirufin identificirt

40) Liebermann, Ber. 7 p. 248 u. 1098.

worden. (Nietzki und Mäckler (*41*).) Anders muss es sich aber mit den einwerthigen Phenolen verhalten. Vielleicht sind die hier entstehenden Körper die einfachsten Indophenole und die aus dem gewöhnlichen Phenol entstehende, mit blauer Farbe in Alkalien lösliche Substanz entspricht der Formel: $O=C_6H_4=N-C_6H_4 . OH$.

Diese Ansicht gewinnt eine Stütze durch die Thatsache, dass sich der Körper auch durch Einwirkung von Chinonchlorimid oder Nitrosophenol auf Phenol, sowie durch gemeinschaftliche Oxydation des Letzteren mit p Amidophenol in schwefelsaurer Lösung bildet.

Den Oxazonfarbstoffen steht ein Körper nahe, welcher zuerst von G. Fischer (*42*) durch Oxydation von o Amidophenol erhalten wurde. P. Seidel bezeichnet denselben als Triphendioxazin und ertheilt ihm die Constitutionsformel (*43*):



Diese Substanz bildet orangerothe Krystalle, welche in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind und theilweise unzersetzt sublimiren. Die Lösungen fluoresciren grün. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit blauer Farbe.

5. Azinfarbstoffe.

Als „Azinfarbstoffe“ können vom Standpunkt unserer heutigen Kenntnisse die meisten Körper zusammengefasst werden, welche man früher als Safranine und safraninartige Farbstoffe bezeichnete. Es gehören dahin die Eurhodine, das Toluylenroth und die sogenannten Neutralfarbstoffe, und schliesslich die Safranine sammt ihren zahlreichen Derivaten. Auch das Magdalaroth, das Mauveïn und die Induline schliessen sich dieser Reihe an.

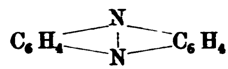
Der Anlass zur Aufklärung über die Constitution dieser grösstentheils schon lange bekannten Farbstoffe gab die von Witt

41) Nietzki u. Mäckler, Ber. 23 p. 718 — *42*) G. Fischer, Journ. f. pr. Chemie 19 p. 317 — *43*) Seidel, Ber. 23 p. 182.

gemachte Beobachtung, dass das Eurhodin, ein durch Einwirkung von α Naphtylamin auf o Amidoazotoluol entstehender Farbstoff dieser Kategorie (*44*), durch Entfernen einer Amidogruppe in Tolunaphtazin (Naphtylen-Toluylenchinoxalin) übergeht.

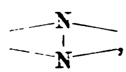
Alle diese Körper können als Derivate eines Azins (Chinoxalins von Hinsberg) betrachtet werden.

Der einfachste Repräsentant der Azine ist das Phenazin



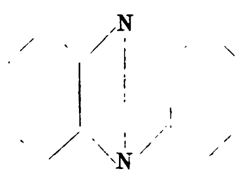
(Azophenylen von Claus und Rasenack).

Die Gruppe

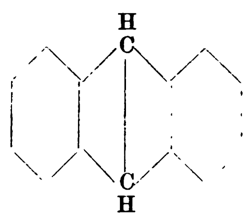


welche hier in jedem Benzolrest zwei in Orthostellung befindliche Wasserstoffatome vertritt, muss als Chromophor der ganzen Körperklasse angesehen werden.

Diese Azingruppe bildet mit den vier benachbarten Kohlenstoffatomen einen neuen sechsgliedrigen Ring, so dass das Phenazin, analog dem Anthracen, als aus drei Ringen bestehend aufgefasst werden kann.



Phenazin.

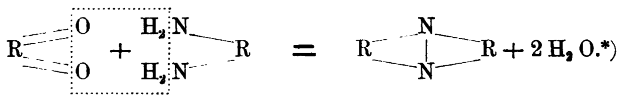


Anthracen.

Die Azine sind gewissermaassen den Chinonaniliden analog. Während bei den Parachinonen die Mono- oder Diamine stets nur mit einem Stickstoffatom auf einen Chinonsauerstoff reagiren, tritt bei der Einwirkung von Orthodiaminen auf Orthochinone dieselbe Reaktion zweimal ein: es werden beide Sauerstoffatome mit dem Amidwasserstoff in Form von Wasser ausgeschieden und je ein Stickstoffatom tritt in die Stelle derselben.

44) Witt, Ber. 18 p. 1119.

Die Reaktion wird durch folgendes Schema verdeutlicht:



Die einfachsten Azine sind an und für sich keine Farbstoffe, sondern nur schwach gefärbte Körper, deren Farbe meist die gelbe ist. Sie besitzen einen schwach basischen Charakter, die entstehenden Salze werden jedoch schon durch Wasser zersetzt.

Durch Eintritt von Amidogruppen wächst einerseits die Basicität, andrerseits der Farbstoffcharakter.

Hydroxyle erzeugen schwach saure Farbstoffe, denen jedoch nur ein geringes Färbevermögen zuzukommen scheint.

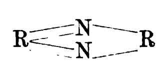
Die einfach amidirten Azine (Eurhodine) sind nur schwache Farbstoffe, erst durch Einführung von zwei oder mehreren Amidogruppen kommt die Farbstoffnatur zur vollen Geltung.

Die Azine stehen in naher Beziehung zu den Indaminen; während letztere als Derivate des Parachinondiimids aufgefasst werden müssen, entsprechen erstere dem Orthochinondiimid, nur liegt in letzterem Falle die in der Orthoreihe so häufige innere Condensation vor.

Der nahe Zusammenhang zwischen beiden Körperklassen wird noch deutlicher durch die Thatsache, dass die Indamine sich mit Leichtigkeit in Azine überführen lassen, und dass man unter Bedingungen, welche bei Monaminen mit offenen Parastellen zur Bildung von Indaminen führen, Azine erhält, wenn diese Parastellen besetzt sind.

Der erwähnte Uebergang der Indamine in Azine findet in besonders instruktiver Weise bei den amidirten Indaminen, z. B. dem Toluylenblau statt.

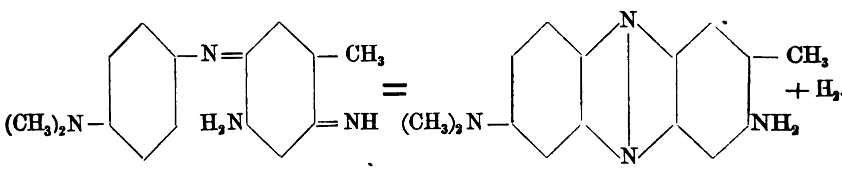
*) Auf die oben angegebene Bindung der Stickstoffatome unter einander soll hier kein Werth gelegt werden! Die zuletzt angeführte Bildung spricht vielmehr dafür, dass die Constitution der Azine dem Schema:



entspricht, doch würde man bei Benutzung dieser Schreibweise vielfach auf Schwierigkeiten stossen, da die Lage der doppelten und einfachen Bindungen fast niemals sicher festzustellen ist.

Erhitzt man eine wässerige Lösung von Toluylenblau längere Zeit, so geht dieser Körper unter Wasserstoffabspaltung in das Toluylenroth, ein amidirtes Azin, über. Der abgespaltene Wasserstoff wird selbstverständlich nicht als solcher ausgeschieden, sondern verwandelt einen Theil des Toluylenblaus in seine Leukobase (*55*).

Der Vorgang der Toluylenrothbildung wird durch folgendes Schema verdeutlicht.



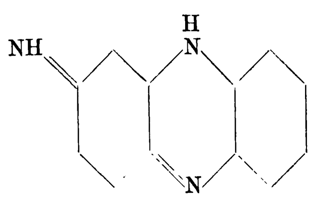
Toluylenblau. Toluylenroth.

Die der einen Imidgruppe benachbarte Amidogruppe greift demnach unter Abstossung ihrer Wasserstoffatome in den zweiten Benzolkern ein, während gleichzeitig die zweite Imidgruppe zu Amid reducirt wird.

Ist bei der Reaktion ein Oxydationsmittel vorhanden, so findet der erwähnte theilweise Uebergang des Toluylenblaus in die Leukobase nicht statt.

Die einfachsten Indamine gehen nur in die Azine über, wenn gleichzeitig ein primäres Amin vorhanden ist, und bilden dann die Safranine, welche vermuthlich die Phenylazoniumgruppe, d. h. in der Azingruppe ein fünfwerthiges Stickstoffatom enthalten, welches gleichzeitig an Chlor und an einen Benzolrest gebunden ist.

Die nicht zu verkennende Analogie der amidirten und hydroxylirten Azine mit den Oxazimen und Oxazonen hat verschiedene Chemiker veranlasst, die Formel derselben in anderer Weise zu constituiren. Analog dem einfachsten Oxazim könnte dem einfachsten Eurhodin die Constitutionsformel:



zukommen.

Diese Formel, welche Oxazime, Thiazime, Eurhodine, Safranine und Induline unter ein gemeinsames Schema bringt, hat in der That etwas Verlockendes, und es ist kaum daran zu zweifeln, dass sie die Constitution einzelner der hier behandelten Körper am besten erklärt. Einer Verallgemeinerung derselben stehen aber eine Menge von Thatsachen entgegen. So reagiren die Eurhodine als wahre Amido-, die Eurhodole als wahre Hydroxylderivate. Auch hier wird Tautomerie angenommen werden müssen.

Die amidirten Azine zeichnen sich durch auffallende Farbenveränderungen aus, welche sie unter dem Einfluss mehr oder weniger concentrirter Säuren erleiden.

Die symmetrischen Diamidoazine sind z. B. in Form ihrer einsäurigen Salze meistens roth gefärbt (ähnlich den Safraninen). In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen durch Blau in Roth übergeht. Da die Safranine ein ganz ähnliches Verhalten zeigen und in diesen das Säureradikal der einsäurigen Salze nachweislich am Azinstickstoff steht, dürften die Salze der Diamidoazine ähnlich constituirt sein.

Bei den niedriger amidirten Azinen scheinen beide Stickstoffatome unter Umständen Säure fixiren zu können, wenigstens lässt die mannigfaltige Farbenveränderung, welche viele dieser Körper durch concentrirte Säuren erleiden, darauf schliessen.

Die Azinfarbstoffe zeichnen sich meist durch eine stark ausgesprochene Fluorescenz aus, welche bei einigen in der alkoholischen Lösung der Salze, bei andern in der ätherischen Lösung der Base zum Vorschein kommt.

Da die Zahl der dargestellten Azine eine sehr grosse ist, können wir hier nur diejenigen berücksichtigen, welche für die Farbstoffchemie ein praktisches oder theoretisches Interesse besitzen.

A. **Eurhodine** (*44*, *45*) (Amidoazine).

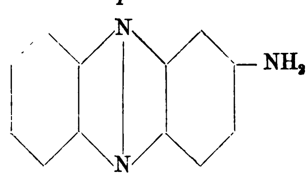
Diese von Witt entdeckten Körper entstehen duch Einwirkung von o Amidoazokörpern auf Monamine (o Amidoazotoluol auf α Naphtylamin), durch Einwirkung von Orthochinonen auf Triamine, welche zwei Amidogruppen in benachbarter Stellung enthalten, sowie durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin, oder Chinondichlordiimid auf gewisse Monamine mit besetzten Parastellen (*46*, *47*). Ursprünglich

45) Witt, Ber. 19 p. 441 — *46*) Nietzki u. Otto, Ber. 21 p. 1598 und p. 1736 — *47*) Witt, Ber. 21 p. 719.

bezeichnet Witt mit dem Namen Eurhodine nur die Monoamidoazine. Wir nehmen jedoch keinen Anstand, diese Bezeichnung ganz allgemein für amidirte Azine zu gebrauchen.

Die einfachsten Eurhodine sind im Allgemeinen schwach basische Farbstoffe. Ihre Base ist meist gelb gefärbt, die einsäurigen Salze sind roth, die zweisäurigen grün. Beide werden schon durch Wasser zersetzt. Die einsäurigen Salze färben Seide mit rother Farbe an, beim Waschen mit Wasser geht diese jedoch in die gelbe Färbung der Base über. Concentrirte Schwefelsäure löst die meisten Eurhodine mit rother Farbe, beim Verdünnen geht diese durch Schwarz in Grün und schliesslich wieder in Roth über. Ihre ätherische Lösung zeigt eine gelbgrüne Fluorescenz.

Amidophenazin.



Entsteht durch Erhitzen des unsymmetrischen Diamidophenazins mit Zinkstaub, ausserdem bei Oxydation des unsymmetrischen Orthooxy-Diamidodiphenylamins:

$$\overset{2}{HO}\,C_6H_4 - \overset{1}{NH} - C_6H_3 - \overset{2}{NH_2}\,.\,\overset{4}{NH_2}\ (48).$$

Starke Base: lange rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 265°. In verdünnten Säuren mit rother, in concentrirten mit grüner Farbe löslich.

Eurhodin, $C_{17}H_{13}N_3$ (*45*).

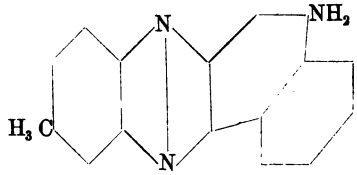
Entsteht durch Erhitzen von o Amidoazotoluol mit salzsaurem *α* Naphtylamin. Base: goldgelbe, in Alkohol und Aether schwer, in Anilin und Phenol leicht lösliche Nadeln. Sublimirt unzersetzt. In Aether mit grüner Fluorescenz löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser durch Schwarz in Grün und schliesslich wieder in Roth übergeht. Wird durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung übergeführt, welche

48) Nietzki u. Simon, Ber. 28 p. 2975.

beim Kochen mit Alkohol den Eurhodoläthyläther: $C_{17}H_{11}N_2-O\,C_2H_5$ giebt.

Das salzsaure Eurhodin, $C_{17}H_{13}N_3HCl$, bildet granatrothe, bronzeglänzende Nadeln.

Nach Witt kommt diesem Eurhodin die Constitution:



zu (*45*). Der Körper hat für die Eurhodine eine theoretische Bedeutung erlangt, weil durch seine Ueberführung in Naphtotolazin der Zusammenhang zwischen Eurhodinen und Azinen zum ersten Mal erwiesen wurde.

$$\textit{Eurhodin}\ H_2N-C_6H_3{<}{\overset{N}{\underset{N}{|}}}{>}C_{10}H_6\quad (49).$$

Entsteht durch Einwirkung von Chinondichlordiimid auf βNaphtylamin nach dem Schema:

$$ClN=C_6H_4=NCl+C_{10}H_7NH_2=\underset{NH_2}{\underset{|}{C_6H_3}}{<}{\overset{N}{\underset{N}{|}}}{>}C_{10}H_6+2HCl.$$

Die Base ist gelb gefärbt und fluorescirt in ätherischer Lösung. Die Salze sind roth, ohne Fluorescenz, und werden durch Wasser. zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit brauner Farbe. Durch Kochen mit salpetriger Säure und Alkohol geht der Körper in Naphtophenazin:

$$C_6H_4{<}{\overset{N}{\underset{N}{|}}}{>}C_{10}H_6\ \text{über.}$$

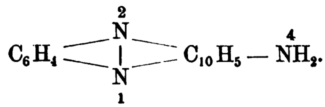
Dimethylderivat:

$$(CH_3)_2NC_6H_3{<}{\overset{N}{\underset{N}{|}}}{>}C_{10}H_6.$$

Entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf βNaphtylamin (*47*).

Gelbe Base, bildet blaue zersetzliche Salze. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit violetter Farbe (*47*).

49) Nietzki u. Otto, Ber. 21 p. 1598.

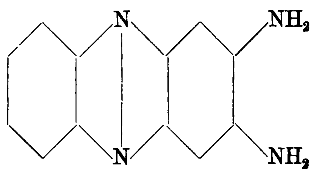


Entsteht durch Erhitzen von o Phenylendiamin mit salzsaurem Benzolazo- α Naphtylamin. Ferner durch Einwirkung von o Phenylendiamin auf Oxynaphtochinonimid (*50*).

Während, wie oben erwähnt, β Naphtylamin sich mit Chinondichlorimid oder Nitrosodimethylanilin zu Eurhodinen condensirt, scheint eine ähnliche Reaktion bei Monaminen der Benzolreihe nicht stattzufinden, gleichviel, ob diese besetzte oder freie Parastellen enthalten.

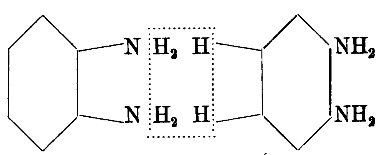
Diamidoazine.

1. Unsymmetrisches Diamidophenazin (*51*, *52*).



Wurde zuerst von Griess (*52*) durch Oxydation des o Phenylendiamins dargestellt.

O. Fischer und E. Hepp (*51*) stellten unlängst die Constitution der Substanz fest. Die Bildung des Körpers geht augenscheinlich nach folgendem Schema vor sich:



Die Stickstoffatome des einen Moleküls scheinen auch hier zu den Amidogruppen des anderen stets in Parastellung einzugreifen. Wo diese Parastellen durch beständige Gruppen besetzt sind, wie z. B. im Toluylendiamin von der Stellung:

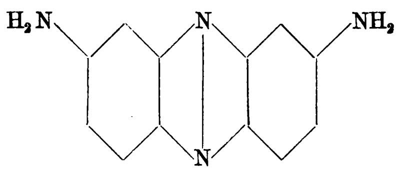
$$\overset{1}{NH_2} . \overset{2}{NH_2} . \overset{4}{CH_3},$$

50) Kehrmann u. Messinger, Ber. 23 p. 2447 — *51*) Fischer u. Hepp, Ber. 22 p. 355 — *52*) Griess, Ber. 5 p. 202.

findet keine Azinbildung statt. Befinden sich an diesen Stellen Amidogruppen, wie im unsymmetrischen Triamido- und im symmetrischen Tetramidobenzol, so werden diese bei der Azinbildung eliminirt (*53*).

Das Diamidophenazin bildet lange, gelbbraune Nadeln, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit grasgrüner, in verdünnten Säuren mit orangerother Farbe lösen.

2. *Symmetrisches Diamidophenazin* (*54*).



Dieser Körper muss als das einfachste Glied der Toluylenrothgruppe betrachtet werden. Er bildet sich durch Oxydation des Triamidodiphenylamin von der Constitution:

$$\overset{4}{N}H_2 . \overset{2}{N}H_2 . C_6H_3 - \overset{1}{N}H - C_6H_4\overset{4}{N}H_2,$$

in der Siedehitze, sowie durch Kochen des daraus erhaltenen Indamins mit Wasser.

Gelbe, bei 280° schmelzende Nadeln.

Die Lösung der einsäurigen Salze ist schön roth und färbt Seide und tannirte Baumwolle mit cochenillerother Nüance an.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen durch Blau in Roth übergeht. Das einsäurige Nitrat ist schwer löslich.

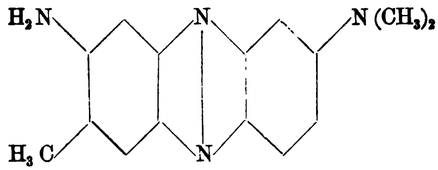
Durch Ueberführung in eine Diazoverbindung und Zersetzen derselben mit Alkohol entsteht Phenazin.

Der Körper entsteht auch durch gemeinsame Oxydation von Para- und Metaphenylendiamin, sowie durch Einwirkung von Chinondichlorimid auf letztere Base, in beiden Fällen in der Siedehitze.

---

53) Nietzki, Ber. 22 p. 3039 — *54*) Nietzki u. Ernst, Ber. 23 p. 1852.

Toluylenroth (*55*).



Dieser von Witt entdeckte Körper ist als der zuerst bekannte Repräsentant der symmetrischen Diamidoazine, sowie der Eurhodine überhaupt, von geschichtlichem Interesse.

Das Toluylenroth entsteht durch Erhitzen des Toluylenblaus (Amidoindamin) unter Austritt von zwei Wasserstoffatomen (*55*) (siehe Einleitung zu den Azinfarbstoffen), sowie durch gemeinsame Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin mit m Toluylendiamin in der Siedehitze.

Die Base bildet orangerothe, 4 Mol. Wasser enthaltende Krystalle, welche bei 150° in die wasserfreie blutrothe Verbindung übergehen (*55*). Ihre alkoholische und ätherische Lösung fluorescirt stark.

Das einsäurige Chlorhydrat ist ein schön rosenrother Farbstoff; durch Salzsäure wird es himmelblau, durch concentrirte Schwefelsäure grün gefärbt. Das Zinnchloriddoppelsalz bildet metallglänzende Krystalle (*55*).

Das Toluylenroth findet unter dem Namen „Neutralroth" technische Verwendung und färbt sich nach Art der basischen Farbstoffe auf tannirter Baumwolle. Der durch Alkalien bewirkte Umschlag der Färbung von Roth in Gelb steht jedoch einer allgemeineren Anwendung entgegen.

Das Toluylenroth enthält eine freie Amidogruppe und bildet einen blauen Diazokörper. Durch Kochen desselben mit Alkohol entsteht das dimethylirte Eurhodin, $C_{15} H_{15} N_3$ (*56*).

Durch gemeinsame Oxydation von p Phenylendiamin und m Toluylendiamin entsteht ein methylfreies Toluylenblau, welches beim Erhitzen in das entsprechende Toluylenroth übergeht. Dasselbe

55) Witt, Ber. 12 p. 931 — *56*) Bernthsen, Ber. 19 p. 2604; Annal. 236 p. 332.

bildet eine Tetrazoverbindung, welche beim Kochen mit Alkohol in Methylphenazin (Benzol-Tolazin)

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle C_6H_3CH_3$$

übergeht (*56*).

Bei der Behandlung von Toluylenblau mit überschüssigem m Toluylendiamin entsteht ein violetter Farbstoff, welchem Witt den Namen Toluylenviolett und die Formel $C_{14}H_{14}N_4$ ertheilt (*55*).

Aehnliche Farbstoffe bilden sich bei gemeinsamer Oxydation von Dimethyl-p Phenylendiamin und m Phenylendiamin und finden unter dem Namen „Neutralviolett“ technische Verwendung.

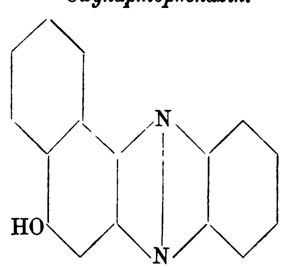
B. **Eurhodole** (Oxyazine)

entstehen aus den Azinsulfosäuren durch Schmelzen mit Kali (*57*), sowie beim Erhitzen der Eurhodine mit concentrirter Salzsäure auf 180° (*45*).

Sie sind den Eurhodinen in Färbung und Fluorescenz ähnlich, besitzen aber sowohl Basen- als Phenolcharakter. In concentrirter Schwefelsäure zeigen sie ähnliche Farbenerscheinungen wie die Eurhodine.

Monooxyazine.

Oxynaphtophenazin.



Dieser Körper entsteht durch Erhitzen der entsprechenden Amidoverbindung mit Salzsäure (*58*) ferner, durch Condensation von o Phenylendiamin mit Oxynaphtochinon (*59*).

Bemerkenswerth ist, dass der Körper durch Behandlung mit Jodmethyl in zwei isomere Methyläther übergeht, von denen der

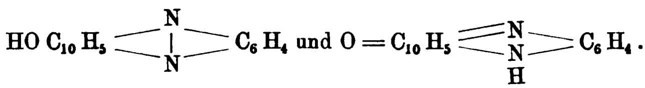
---

57) Witt, Ber. 19 p. 2791 — *58*) O. Fischer und E. Hepp, Ber. 23 p. 845 — *59*) Kehrmann und Messinger, Ber. 23 p. 2447.

eine die Methylgruppe am Sauerstoff, der andere am Stickstoff enthält.

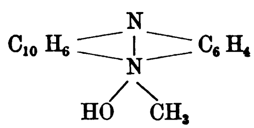
Letzterer Methyläther entsteht auch durch Einwirkung von Methyl-o Phenylendiamin auf Oxynaphtochinon.

Kehrmann und Messinger, welche diese Thatsache beobachteten, schliessen daraus auf eine Tautomerie des Körpers im Sinne der beiden Formeln (*60*):



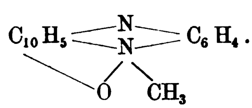
Es ist eine solche Annahme zwar nicht ganz unberechtigt, aber doch nicht nothwendig.

Die Muttersubstanz des Stickstoffäthers muss jedenfalls eine Azoniumbase:



sein.

Tritt aber in einen solchen Körper eine saure Gruppe, wie die Sulfo-, Carboxyl- oder Hydroxylgruppe, so muss nothwendig eine Salzbildung zwischen derselben und der stark basischen Ammoniumgruppe eintreten und der entstandene Körper kann die folgende Constitution besitzen:



Aehnliche Anhydrisationen finden ja bei der Trimethylamidobenzoësäure und Sulfanilsäure statt.

Eurhodol, $C_{17} H_{12} N_2 O$, entsteht durch Erhitzen des Eurhodins $C_{17} H_{13} N_3$ mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure. Mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure löslich, wird daraus durch Wasser in gelben Flocken gefällt (*45*).

Dioxazine.

Unsymmetrisches Dioxyphenazin entsteht durch Erhitzen des unsymmetrischen Diamidophenazins mit Salzsäure auf 200° (*58*),

60) Kehrmann u. Messinger, Ber. 24 p. 2167.

ferner durch Condensation von Orthophenylendiamin mit dem symmetrischen Dioxychinon. Rothgelbe Nadeln, welche $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten (*61*).

Das Diacetylderivat schmilzt bei 230°.

Dioxyphenyltolazin, $(HO)_2C_6H_2=N_2=C_7H_6$, entsteht aus Dioxychinon und oToluylendiamin. Bei 265° schmelzende Nadeln (*61*).

Dioxynaphtophenazin, $(OH)_2C_6H_2=N_2=C_{10}H_6$. Aus Dioxychinon und Naphtylendiamin 1:2. Schwerlöslich, durch concentrirte Schwefelsäure violett (*61*).

C. Safranine (*62*, *63*, *64*, *65*).

Unter der Bezeichnung „Safranine" kann man eine Reihe von Farbstoffen zusammenfassen, welche sämmtlich vier Stickstoffatome enthalten. Hier sind jedoch nicht wie bei den übrigen Eurhodinfarbstoffen zwei, sondern mindestens drei Kohlenwasserstoffkerne vorhanden. Obwohl ihr ganzer Charakter zeigt, dass sie den Phenazinfarbstoffen angehören, zeigen sie doch von den bisher beschriebenen ein in vielen Punkten abweichendes Verhalten. Vor Allem ist hier der auffallend starke Basencharakter zu erwähnen, welcher in vieler Hinsicht an die quaternären Ammoniumbasen erinnert. Auch besitzen sie den für diese Körper charakteristischen bitteren Geschmack. Abweichend von den übrigen Azinfarbstoffen ist der Umstand, dass die freie Base dieselbe Färbung besitzt, wie das einsäurige Salz.

Die stark basischen Eigenschaften liegen hier jedenfalls in der Azingruppe. Ausserdem sind zwei Amidogruppen vorhanden. Letztere lassen ihren Wasserstoff durch Alkohol- oder Säureradikale ersetzen; der Umstand, dass die Diacetylderivate noch einsäurige Basen sind, zeigt jedoch, dass die stark basische Azingruppe hier intakt geblieben ist.

Die Safranine bilden drei Reihen von Salzen. Die einsäurigen sind wie die Base roth und sehr beständig, die zweisäurigen blau und die dreisäurigen grün. Die beiden Letzteren werden durch Wasser zersetzt. Die dreisäurigen (grünen) Salze existiren nur in

61) Nietzki u. Hasterlick, Ber. 24 p. 1337 — *62*) Nietzki, Ber. 16 p. 464 — *63*) Bindschedler, Ber. 16 p. 865 — *64*) Bindschedler, Ber. 13 p. 207 — *65*) Witt, Ber. 12 p. 931.

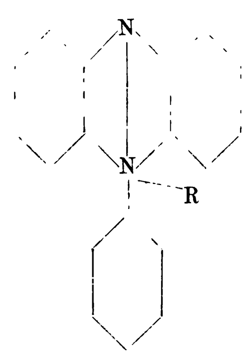
Gegenwart concentrirter Schwefelsäure oder sehr concentrirter Salzsäure.

Beide Amidogruppen lassen sich diazotiren (*62*). Die primäre Diazoverbindung bildet blaue zweisäurige Salze. Sie entsteht in schwach sauren Lösungen und entspricht den blauen zweisäurigen Safraninsalzen. Die grüne Tetrazoverbindung ist nicht analysirt, dürfte jedoch den dreisäurigen Salzen entsprechen. Die Salze dieser Verbindungen werden durch Wasser nicht zersetzt.

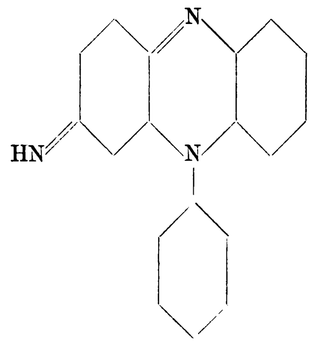
Safranine entstehen in folgenden Reaktionen: Durch Erhitzen von Indaminen mit primären Monaminen, unter theilweiser Reduktion der Letzteren (*62, 64, 65*), durch gemeinsame Oxydation von p Diamidodiphenylamin und seinen Analogen mit primären Basen (*62*), sowie von p Diaminen mit 2 Mol. der Letzteren (*64*). Schliesslich durch gemeinsame Oxydation von m Amidodiphenylamin oder seinen Analogen mit Paradiaminen.

Bei der Oxydation der p Diamine mit Monaminen können zwei verschiedene Monamine in die Reaktion eingreifen, von denen nur das eine primär sein muss. Für das Diamin und ein Monamin gelten die Bedingungen, welche für die Bildung eines Indamins nöthig sind, d. h. das Diamin darf nur an einem Stickstoff substituirt sein und das Monamin muss eine unbesetzte Parastelle enthalten. Da ein Indamin stets als Zwischenprodukt auftritt, so beruhen alle drei erwähnten Methoden auf derselben Reaktion, d. h. es bildet sich Indamin entweder aus dem Diamidodiphenylamin oder durch Condensation des Diamins mit Monamin. Das Monamin, welches auf das Indamin reagirt, darf in der Amidogruppe nicht substituirt sein, kann jedoch besetzte Parastellen enthalten.

Das einfachste Safranin wurde schon seit längerer Zeit fast allgemein als ein Diamidoderivat des Phenylazoniums:

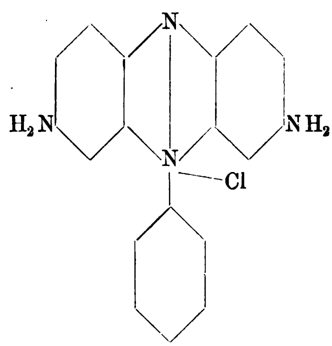


angesehen, während einige Chemiker es von einer parachinoïden, den Oxazimen analogen Verbindung von der Constitution:



ableiteten. Letztere Anschauung, welche übrigens in keiner Weise den starken Basencharakter der Safranine erklären kann, ist hinfällig geworden, seit es Kehrmann (*65a*) gelang, das Phenylazonium durch Eliminirung der Amidogruppe aus dem Aposafranin (siehe unten) darzustellen.

Andrerseits haben sich seit dem Erscheinen der zweiten Auflage dieses Buches die Thatsachen, welche zur Annahme der unsymmetrischen Safraninformel drängten, als irrig erwiesen. Vielmehr gelang es dem Verfasser, die symmetrische Constitution der Safranine zu beweisen (*65b*). Das Phenosafranin ist damit als die Phenylammoniumverbindung des symmetrischen Diamidophenazins charakterisirt und es kommt seinem Chlorhydrat die nachstehende Constitution zu:



65a) Kehrmann, Ber. 29 p. 2316 — *65b*) Nietzki, Ber. 29 p. 1442.

Das Phenosafranin bildet eine wasserhaltige Base, welche dem Ammoniumhydroxyd entspricht. Diese wird aber beim Erhitzen wasserfrei, ein Umstand, welcher bei den schwächer basischen Repräsentanten der Klasse noch häufiger vorkommt.

Hier kann wohl eine Umlagerung in die chinoïde Form angenommen werden, welche auch in vielen Fällen (z. B. beim Diacetylsafranin) mit einem Farbenumschlag verbunden ist. Andrerseits wäre auch eine Anhydrisation zwischen Hydroxyl und Amidogruppe möglich.

Die Safraninfarbstoffe sind in Gestalt ihrer einsäurigen Salze meist roth gefärbt, durch Einführung von Alkoholradikalen in die Amidogruppen wird diese Färbung nach violett hin modificirt.

Die Einführung von Methoxyl- und Aethoxylgruppen in die Benzolkerne bewirkt dagegen eine Aenderung der Nüance nach gelb.

Auf der thierischen Faser sowie auf tannirter Baumwolle fixiren sich die Safranine mit grosser Leichtigkeit und erzeugen darauf die Nüance ihrer einsäurigen Salze. Ungebeizte Baumwolle fixirt ebenfalls geringe Mengen davon.

Die zweisäurigen Salze entstehen durch mässig concentrirte Salzsäure und sind blau, die dreisäurigen durch concentrirte Schwefelsäure und sind grün gefärbt. Beide existiren nur bei Gegenwart eines Ueberschusses der betreffenden Säure und werden durch Wasser in die einsäurigen umgewandelt.

Die Basen, welche man durch Zersetzen der Sulfate mit Barythydrat darstellen kann, sind in Wasser leicht löslich und besitzen meist die Färbung der einsäurigen Salze. Durch Kohlensäure werden sie in das Carbonat übergeführt.

Durch Reduktion gehen die Safranine in Leukokörper über, welche in saurer Lösung ziemlich beständig sind, in alkalischer jedoch fast augenblicklich durch den Luftsauerstoff in die ursprünglichen Farbstoffe übergeführt werden. Nimmt man die Reduktion mit saurer Zinnchlorürlösung vor, so wird für 1 Molekül Safranin 1 Molekül $Sn\,Cl_2$ verbraucht. Daraus geht hervor, dass Safranin bei seinem Uebergang in die Leukobase zwei Wasserstoffatome addirt.

Durch anhaltendes Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure geht das Phenosafranin in eine farblose sehr beständige Base: $C_{18}\,H_{19}\,N_3\,O$ über (*66*).

66) Nietzki u. Otto, Ber. 21 p. 1590.

Safranine bilden sich, ausser den oben erwähnten Reaktionen, bei der Einwirkung von Aminen auf Amidoazokörper (*67*), sowie bei Oxydation der Letzteren, schliesslich bei der Oxydation der Mauveïne (*68*).

Die Bildung aus Amidoazokörpern beruht wohl auf einer Spaltung derselben in Paradiamine und Monamine, also auf dem Princip der schon mitgetheilten Entstehungsweise.

Zur technischen Darstellung der Safranine bedient man sich jetzt ausschliesslich des Verfahrens, welches auf der Oxydation von 1 Mol. Paradiamin mit 2 Mol. Monamin beruht.

Man erhält das betreffende Basengemisch durch Reduktion von Amidoazokörpern. Man stellt gewöhnlich aus Orthotoluidin (früher benutzte man die aus Orthotoluidin und Anilin bestehenden Fuchsinéchappés), durch Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure, ein Gemisch von Amidoazotoluol und Orthotoluidin oder Anilin dar. Man reducirt darauf mit Zinkstaub oder Eisen und Salzsäure und erhält so ein Gemisch von 1 Mol. p Toluylendiamin und 2 Mol. o Toluidin oder 1 Mol. Toluidin und 1 Mol. Anilin. Dieses Gemisch wird in verdünnter mit Kreide neutralisirter Lösung mit Kaliumbichromat versetzt und längere Zeit gekocht. Statt des Bichromats wird häufig auch Weldonbraunstein bei Gegenwart von etwas Oxalsäure angewandt. Es entstehen in beiden Fällen zunächst Indamine, welche beim Kochen mit überschüssigem Monamin bei Gegenwart des Oxydationsmittels in Safranin übergeführt werden. Gleichzeitig bilden sich dabei violette Farbstoffe (Mauveïn?), welche einen schwächer basischen Charakter besitzen und sich deshalb durch Zusatz von Soda oder Kreide fällen lassen, während das Safranin in Lösung bleibt und daraus durch Kochsalz abgeschieden wird.

Das Safranin soll zuerst (etwa im Jahre 1868) von Guinon, Marnas und Bonnet in Lyon durch Oxydation von Mauveïn dargestellt worden sein. Später wurde es durch Erhitzen von salzsaurem (toluidinhaltigem) Anilin mit salpetrigsaurem Blei, sowie von Amidoazobenzol (bezw. Toluol) mit Arsensäure erhalten. Offenbar entstanden durch Einwirkung von Bleinitrit auf Anilinsalze zunächst Amidoazoverbindungen als Zwischenprodukte.

---

67) Witt. Ber. 10 p. 873 — *68*) Perkin, Jahresber. 1859—1863.

Als Farbstoff kommt jetzt fast ausschliesslich das durch Oxydation von 1 Mol. pToluylendiamin, 1 Mol. oToluidin und 1 Mol. Anilin dargestellte Safranin zur Verwendung. Diese erstreckt sich hauptsächlich auf die Baumwollfärberei. Man benutzt die Körper meistens unter Zusatz von gelben Farbstoffen (Chrysoidin, Auramin, Curcuma) zur Erzeugung scharlachrother Töne, welche dem mit Alizarin hervorgebrachten Türkischroth ähnlich sind, diesem jedoch an Echtheit bedeutend nachstehen.

Auch in der Seidenfärberei findet das Safranin zur Erzeugung schöner Rosatöne Verwendung.

Neuerdings wird aus diazotirtem Safranin und β Naphtol ein basischer blauer Azofarbstoff erzeugt, welcher unter dem Namen Indoïn in der Baumwollfärberei auf Tanninbeize Verwendung findet.

Werden die primären Diazoverbindungen der Safranine mit Alkohol gekocht, so lässt sich eine Amidogruppe leicht entfernen. Das aus dem Phenosafranin auf diese Weise entstehende Monamido-Phenylazoniumsalz hat den Namen „Aposafranin“ erhalten. Das Aposafranin lässt sich nur in sehr saurer Lösung diazotiren. Seine Diazoverbindung mit kaltem Weingeist zersetzt, liefert das Phenylazoniumchlorid.

Dieses Chlorid ist in Wasser mit gelber Farbe löslich und besitzt eine sehr grosse Reaktionsfähigkeit und Zersetzlichkeit. Ammoniak, sowie Amine, greifen leicht in den Kern ein, und ersteres bildet wieder Aposafranin.

Das Aposafranin ist der Typus einer ziemlich grossen Klasse von Verbindungen, welcher sich neuerdings viele, früher den Indulinen zugezählte Farbstoffe angereiht haben.

Obwohl diese, als die einfacheren Repräsentanten der Azoniumderivate, hier zuerst zu behandeln wären, stellen wir, um nicht ganz mit unserer früheren Eintheilung zu brechen, die wirklichen Safranine voran.

Phenosafranin, $C_{18}H_{14}N_4$ (*69, 62, 63,64*).

Dieser Körper wurde zuerst von Witt durch Oxydation von 1 Mol. Paraphenylendiamin und 2 Mol. Anilin dargestellt (*69*). Er entsteht ferner durch Oxydation gleicher Moleküle von Anilin und p Diamidodiphenylamin (*62*).

69) Witt, Ber. 12 p. 939.

Die freie Base lässt sich durch genaues Zersetzen des Sulfats mit Baryumhydrat erhalten. Concentrirt man die erhaltene Lösung im Vakuum, so krystallisirt die Base plötzlich in kleinen grünglänzenden Blättchen aus und hat dann ihre leichte Löslichkeit in Wasser verloren.

Ihre Zusammensetzung entspricht nach dem Trocknen bei 100° der Formel $C_{18}H_{16}N_4O = C_{18}H_{14}N_4 + H_2O$. Bei 150° verliert sie jedoch etwa $^1/_2$ Mol. Wasser.

Die Safraninbase ist ziemlich veränderlich und spaltet schon beim Kochen mit Wasser Ammoniak ab.

Die alkoholische Lösung, sowohl der Base als der Salze, zeigt starke Fluorescenz, welche den wässerigen Lösungen völlig abgeht.

Das Chlorhydrat, $C_{18}H_{14}N_4HCl$ krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in grünglänzenden Blättchen, aus reinem Wasser in langen stahlblauen Nadeln. Seine Lösungen sind schön roth gefärbt. Kochsalz, sowie concentrirte Salzsäure scheidet es daraus ab.

Nitrat, $C_{18}H_{14}N_4HNO_3$, grüne Krystalle, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in verdünnter Salpetersäure (*62*, *63*).

Sulfat (*62*), $C_{18}H_{14}N_4H_2SO_4$. Stahlblaue Nadeln.

Platinsalz (*62*), $(C_{18}H_{14}N_4HCl)_2PtCl_4$, goldglänzende Blättchen, unlöslich in Wasser (*62*).

Diacetylchlorhydrat (*62*), $C_{18}H_{12}N_4(C_2H_3O)_2HCl$. Entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das Chlorhydrat des Phenosafranins. Unlösliche braunschillernde Blättchen. Löst sich in alkoholischer Alkalilauge mit violetter Farbe, Wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Essigsäure und Phenosafranin gespalten. Jodhydrat (*62*), $C_{22}H_{19}N_4O_2J$.

Die ziemlich starke Basicität der Acetylsafranine kann als wichtiges Argument für die Azoniumformel gelten.

Diazoverbindungen (*62*).

Chlorid: $C_{18}H_{12}N_3HCl \diagdown N = NCl$ bildet sich bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die saure Lösung des Phenosafraninchlorhydrats. Die Lösung des Körpers ist blau gefärbt wie die zweisäurigen Salze des Safranins, ändert jedoch ihre Farbe beim Verdünnen nicht.

Platinsalz, breite blaue Nadeln.

Goldsalz, $C_{18}H_{13}N_5Cl_2(AuCl_3)_2$. Grünlich graue Nadeln. Spaltet beim Kochen mit Wasser 2 N ab.

Durch Kochen der Diazoverbindung mit Alkohol entsteht das Aposafranin $C_{18}H_{13}N_3$ (siehe unten).

Behandelt man die grüne Lösung des Phenosafranins in concentrirter Schwefelsäure mit salpetriger Säure, so entsteht nach dem Verdünnen mit Wasser eine grün bleibende Lösung, welche vermuthlich die Tetrazoverbindung des Safranins enthält (*62*).

Dimethylphenosafranin (*63*), $C_{18}H_{12}N_4(CH_3)_2$.

Entsteht durch Oxydation von 1 Mol. Dimethylparaphenylendiamin mit 2 Mol. Anilin.

Chlorhydrat, $C_{20}H_{18}N_4HCl$. Fuchsinrother Farbstoff.

Nitrat, $C_{20}H_{18}N_4HNO_3$. Grünschillernde Nadeln.

Platinsalz, $(C_{20}H_{18}N_4HCl)_2PtCl_4$.

Das Dimethylphenosafranin findet in Form seines Chlorzinkdoppelsalzes unter dem Namen „Fuchsia" in Druckerei und Baumwollfärberei Verwendung.

Ein ähnlicher dem obigen homologer Farbstoff wird durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf käufliches Xylidin dargestellt und kommt unter dem Namen „Girofflé" in den Handel.

Diäthylsafranin (*62*), $C_{18}H_{12}N_4(C_2H_5)_2$.

Entsteht analog dem Dimethylderivat und ist diesem ähnlich.

Dimethyl- und Diäthylsafranine bilden leicht primäre Diazokörper von rein blauer Farbe. Dieselben reagiren auf Phenole unter Bildung blauer Azofarbstoffe.

Tetramethylphenosafranin (*63*), $C_{18}H_{10}N_4(CH_3)_4$.

Entsteht aus 1 Mol. Dimethylparaphenylendiamin, 1 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Anilin.

Chlorhydrat, $C_{22}H_{22}N_4HCl$.

Nitrat, $C_{22}H_{22}N_4HNO_3 + H_2O$. Bräunlich violette, millimeterdicke Krystalle. Violetter, stark fluorescirender Farbstoff.

Tetraäthylphenosafranin (*62*), $C_{18}H_{10}N_4(C_2H_5)_4$.

Entsteht durch Oxydation gleicher Moleküle Diäthylparaphenylendiamin, Diäthylanilin und Anilin.

Bildet ein sehr schön krystallisirendes Zinkdoppelsalz, welches einen goldgelben Reflex zeigt. Blauvioletter Farbstoff, welcher auf Seide eine prachtvolle Fluorescenz zeigt, am Licht jedoch sehr schnell verändert wird. Derselbe hat unter dem Namen „Amethystviolett" Verwendung gefunden.

Platinsalz, $(C_{26}H_{30}N_4HCl)_2PtCl_4$.

Das Tetraäthylsafranin wird weder durch salpetrige Säure, noch durch Essigsäureanhydrid angegriffen.

Tolusafranin (*70*), $C_{21}H_{20}N_4$.

Chlorhydrat, $C_{21}H_{20}N_4HCl$, feine, röthlichbraune Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol.

$(C_{21}H_{20}N_4HCl)_2PtCl_4$, gelbrothes krystallinisches Pulver.

Nitrat, $C_{21}H_{20}N_4HNO_3$, rothbraune, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

Pikrat, $C_{21}H_{20}N_4C_6H_2(NO_2)_3OH$. In Wasser und Alkohol unlösliche braunrothe Nadeln.

Ausser der Orthoverbindung, welche durch Oxydation von 1 Mol. pToluylendiamin und 2 Mol. Orthotoluidin entsteht, existirt eine Verbindung, welche aus gleichen Molekülen Toluylendiamin, Para- und Orthotoluidin gebildet ist, und sich durch schwierige Löslichkeit von der vorigen unterscheidet. Beide sind in Gestalt ihrer Chlorhydrate im Safranin des Handels vorgekommen. Letzteres enthält, wenn es, wie dieses üblich ist, aus einem Gemisch von Anilin und Toluidin bereitet wurde, das niedere Homologe $C_{20}H_{18}N_4$.

Gegenwärtig wird zur Safranindarstellung meistens reines o Amidoazotoluol reducirt und unter Zusatz von reinem Anilin oxydirt. Das so erhaltene Safranin enthält dann ausschliesslich die Base $C_{20}H_{18}N_4$.

Mauveïne.

Den Namen Mauveïn (*71*) erhielt der erste technisch dargestellte Anilinfarbstoff, welchen Perkin (1856) durch Behandeln von (unreinem) Anilin mit verschiedenen sauren Oxydationsmitteln

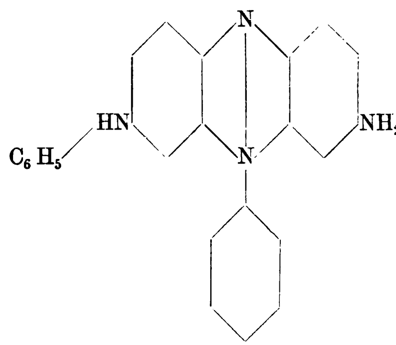
70) Hofmann u. Geyger, Ber. 5 p. 526 — *71*) Perkin, Jahresber. 1859 bis 63, Proc. of Royal Soc. 35 p. 717.

erhielt. Seit dem Bekanntwerden der Safranine musste die Aehnlichkeit beider Farbstoffklassen auffallen, und schon von A. W. Hofmann u. Geyger (*70*) wurde auf dieselbe hingewiesen.

Diese Forscher sprachen denn auch die Vermuthung aus, dass Mauveïn nichts anderes als phenylirtes Safranin sei, eine Vermuthung, welche sich später auch glänzend bestätigt hat.

Perkin beschreibt zwei Mauveïne; das aus reinem Anilin erhaltene Pseudomauveïn ist der Formel $C_{24}H_{20}N_4$ entsprechend zusammengesetzt und vermuthlich identisch mit einem Körper gleicher Zusammensetzung, welchen Fischer und Hepp (*72*) durch Einwirkung von p Nitrosodiphenylamin auf Anilin darstellten. Denselben Körper erhielt Nietzki durch gemeinsame Oxydation einerseits von Diphenylmetaphenylendiamin mit Paraphenylendiamin, andererseits von m Amidodiphenylamin und p Amidodiphenylamin (*72a*).

Die Identität letzterer beiden Produkte beweist die symmetrische Formel und die Constitution:



Das zweite, von Perkin dargestellte (eigentliche) Mauveïn, $C_{27}H_{24}N_4$, ist vermuthlich das entsprechende höhere Homologe (aus 3 Toluidin und 1 Anilin gebildet).

Es bildet in freiem Zustande ein schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, löst sich in Alkohol mit blauvioletter Farbe.

Starke Base, zieht Kohlensäure aus der Luft an und treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus.

---

72) Fischer u. Hepp, Ber. 21 p. 2620 — *72a*) Nietzki, Ber. 29 p. 1442.

Es bildet mit Säuren drei Reihen von Salzen, welche sich denen des Safranins ganz analog verhalten. Die dreisäurigen entstehen nur mit concentrirter Schwefelsäure und sind grün, die zweisäurigen sind blau und wie erstere durch Wasser zersetzlich. Die einsäurigen hingegen sind beständig, krystallinisch und von rothvioletter Farbe.

Chlorhydrat, $C_{27}H_{24}N_4HCl$. Kleine grünglänzende, büschelförmig vereinigte Prismen. In Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Acetat, $C_{27}H_{24}N_4C_2H_4O_2$. Grünglänzende Prismen.

Carbonat. Metallgrüne Prismen. Beim Trocknen oder Kochen zersetzlich.

Die Mauveïnsalze färben auf Wolle nicht mit der ihrer Lösung eigenthümlichen rothvioletten Farbe, sondern mit der blaustichigeren Farbe der freien Base an.

Platinsalz, $(C_{27}H_{24}N_4HCl)_2PtCl_4$, grosse goldfarbene Krystalle, schwer löslich in Alkohol.

$C_{27}H_{24}N_4(HCl)_2PtCl_4$, dunkelblauer Niederschlag.

$C_{27}H_{24}N_4AuCl_3$, krystallinisches Pulver.

Aethylderivat, $C_{27}H_{23}(C_2H_5)N_4$. Durch Einwirkung von Jodäthyl und Alkohol.

Chlorhydrat, $C_{29}H_{28}N_4HCl$. Rothbraunes Krystallpulver, schwer löslich in Wasser, leicht mit purpurrother Farbe in Alkohol.

Platinsalz, $(C_{29}H_{28}N_4HCl)_2PtCl_4$, goldgrüner Niederschlag.

Jodid, $C_{29}H_{28}N_4HJ.J_2$, goldgrüne Krystalle.

Das synthetische Mauveïn zeigt ähnliche Eigenschaften. Die Mauveïne stehen den Safraninen an Basicität nach. Die Base wird durch Alkalien abgeschieden und zeigt in Lösung eine etwas bläulichere Nüance als die der Salze. Da sie sauerstofffrei ist, scheint hier eine Umlagerung der Azoniumform in die parachinoïde stattzufinden.

Ein anderer, ohne Zweifel mit diesem sowie mit dem Perkin'schen Violett homologer Farbstoff wird von den Höchster Farbwerken durch gemeinschaftliche Oxydation von p Amidodiphenylamin und o Toluidin dargestellt und unter dem Namen „Rosolan“ in den Handel gebracht.

Indazin (*73*, *74*).

$$C_6H_5N = C_6H_3 \begin{matrix} \diagup N \diagdown \\ \diagdown \underset{C_6H_5}{N} \diagup \end{matrix} C_6H_5N(CH_3)_2.$$

Das Dimethyl-Pseudomauveïn entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Diphenylmetaphenylendiamin (*73*).

Schön blauvioletter Farbstoff. Die Base ist roth, in Wasser löslich und schmilzt bei 218°. In concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich.

Das Indazin des Handels enthält ausserdem noch einen zweiten mehr grünblauen Farbstoff, welcher wahrscheinlich ein secundäres Einwirkungsprodukt des Nitrosodimethylanilins auf den ersten ist.

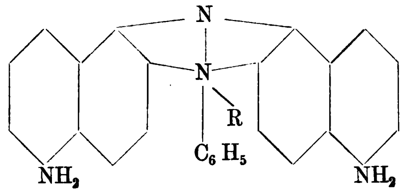
Das Dimethylpseudomauveïn kann ausserdem durch gemeinsame Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin mit Diphenylamin und Anilin erhalten werden.

Safranine der Naphtalinreihe.

Zu den Naphtosafraninen gehört unstreitig ein seit langer Zeit unter dem Namen Magdalaroth oder Naphtalinroth bekannter Farbstoff. Dieser Farbstoff, welcher sich durch Erhitzen von α Amidoazonaphtalin mit α Naphtylamin bildet, ist augenscheinlich kein ganz einheitliches Produkt. Hofmann (*75*) berechnete nach seiner Analyse die Formel $C_{30}H_{21}N_3$ und stellte ihn der damaligen Anschauung gemäss in die Reihe des Rosanilins. Julius (*76*) untersuchte einen in Form seines schwer löslichen Sulfates aus dem Handelsprodukt abgeschiedenen Farbstoff und berechnete daraus für die wasserfreie Base die Formel $C_{30}H_{20}N_4$.

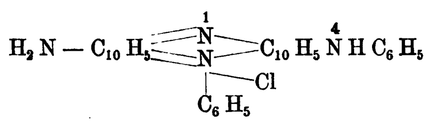
Zweifellos ist dieser Körper das Safranin der Naphtalinreihe von der Constitution:

73) Fischer u. Hepp, Annal. 262 p. 262 — *74*) Fischer u. Hepp, Annal. 272 p. 311 — *75*) Hofmann, Ber. 2 p. 374 — *76*) Julius, Ber. 19 p. 1365.

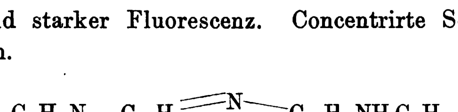


Das Magdalaroth zeigt die Fluorescenz sowie die starke Basicität der einfachsten Safranine. Seine Nüance ist erheblich blaustichiger. Der Körper kommt wohl gegenwärtig kaum noch als Farbstoff zur Verwendung. Er wurde in der Seidenfärberei benutzt und erzeugte in sehr dünnen Färbungen auf der Seidenfaser eine eigenthümliche perlgraue Fluorescenz. Körper, welche durch Einwirkung von Anilin und Paratoluidin auf Amidoazonaphtalin entstehen, dürften, wenigstens theilweise, benzolhaltige Analoge des Magdalaroths sein.

Zwei von Fischer und Hepp zu den Naphtindulinen gezählte Farbstoffe, das Naphtylviolett und das Naphtylblau, repräsentiren das Mono- und Diphenylderivat des Naphtosafranins, ersteres also das Mauveïn dieser Reihe (*73*, *74*).

Naphtylviolett 

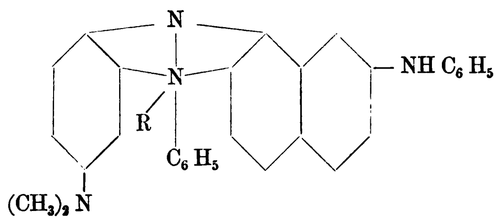
Entsteht neben dem nachstehend beschriebenen Naphtylblau durch Erhitzen von Nitroso-βNaphtylamin mit salzsaurem αNaphtylamin und Anilin. Die Salze lösen sich in Alkohol mit blauvioletter Farbe und starker Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure löst sie grün.

Naphtylblau 

Das Phenylderivat des Vorigen. Bildet sich auch durch Einwirkung von Phenol auf Benzolazophenyl-α Naphtylamin. Das Phenol scheint dabei nicht in Reaktion zu treten, sondern der Farbstoff durch Condensation zweier Moleküle Benzolazophenylnaphtylamin zu entstehen. Naphtylviolett und Naphtylblau lassen sich in Sulfosäuren überführen, welche werthvolle Farbstoffe sind.

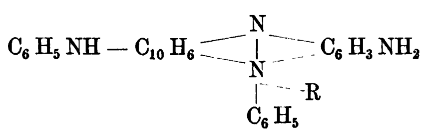
Die damit gefärbte Seidenfaser zeigt starke Fluorescenz (*77*). Naphtylviolett und Naphtylblau gehen durch Erhitzen mit Säuren in Anilidonaphtindon über, bei stärkerem Erhitzen entsteht Oxynaphtindon.

Ein Dimethylphenylderivat des gemischten Naphtophenosafranins bildet sich bei der Behandlung von Diphenyl- 2.7 Naphtylendiamin mit Nitrosodimethylanilin. Diesem, zuerst von Armschein dargestellten schönen blauen Farbstoff kommt ohne Zweifel die Constitution:



zu. Der Farbstoff hat den Namen „Baseler Blau" (*78*) erhalten und kommt als Tanninfarbstoff zur Verwendung. Von den wahren Safraninen unterscheidet er sich übrigens dadurch, dass er nicht beide, sondern nur einen der auxochromen Amide in Parastellung zum Azinstickstoff enthält.

Das Phenylderivat eines gemischten Safranins



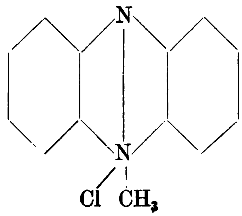
ist von Fischer und Hepp unter dem Namen Amidophenylrosindulin beschrieben worden. Es bildet sich beim Erhitzen von Nitroso-βNaphtyamin, pPhenylendiamin und salzsaurem Anilin (*79*).

Safranine mit aliphatischer Azoniumgruppe.

Körper, welche sich von einem Methyl- oder Aethyl-Diphenylazoniumchlorid

---

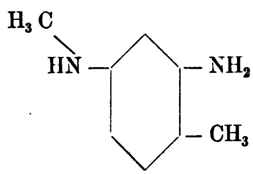
77) D. R. P. 63181 — *78*) D. R. P. 40886 — *79*) Fischer u. Hepp, Annal. 256 p. 236.



ableiten, sind wiederholt dargestellt, aber bis jetzt nicht näher beschrieben worden.

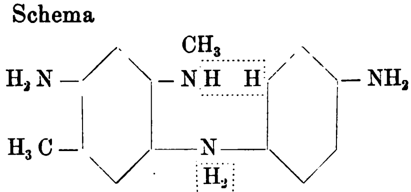
Im Allgemeinen sind dieselben den Safraninen sehr ähnlich, zeigen jedoch eine gelbstichigere Nüance.

Man erhält solche Körper beispielsweise aus dem Methyl-Toluylendiamin von der Constitution:

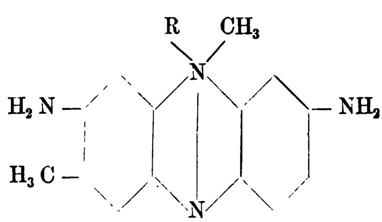


durch Oxydation mit Paradiaminen oder analog wirkende Behandlung (Erhitzen mit Chinondichlorimid, Amidoazobenzol etc.). Da in dieser Base die Parastelle zur alkylirten Methylgruppe besetzt ist, so kann das Paradiamin nicht in diese eingreifen (was zur Eurhodinbildung führen würde), es tritt vielmehr zu Letzterer in Ortho und in Para zur freien Amidogruppe.

Nach dem Schema



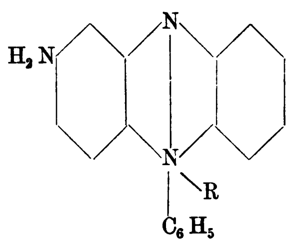
entsteht ein Safranin von der Constitution:



Aposafranine.

Mit dem Namen „Aposafranine“ bezeichneten Fischer und Hepp einen Körper, welchen Nietzki und Otto durch Elimination einer Amidogruppe aus dem Phenosafranin dargestellt hatten. Da eine grosse Auswahl von Substanzen, welche früher unter die Induline gerechnet wurden, namentlich die als Rosinduline und Isorosinduline bezeichneten Körper, gegenwärtig als Analoge des Aposafranins angesehen werden müssen, scheint es zeitgemäss, diese unter dem Namen der „Aposafranine“ in eine eigne Klasse zusammenzufassen.

Die Aposafranine unterscheiden sich von den Safraninen durch den Mindergehalt einer Amidogruppe. Sie sind in Folge dessen schwächer basisch als diese. Das einfachste Aposafranin (*80*)



entsteht, wie schon oben erwähnt, durch Kochen der primären Diazoverbindung des Phenosafranins mit Alkohol.

Seine Salze sind fuchsinroth gefärbt und fluoresciren in alkoholischer Lösung nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelbbrauner Farbe, die Lösung färbt sich beim Verdünnen grün, später direkt roth, ohne dass hier Blau als Zwischenphase auftrit.

Nitrat, $C_{18}H_{13}N_3HNO_3$, bildet braune, schwerlösliche Nadeln.

Chlorzinkdoppelsalz: braunglänzende Nadeln.

Acetylderivat, $C_{18}H_{12}N_3C_2H_3O$, bildet einsäurige, gelb gefärbte Salze. Im freien Zustande zeigt es eine violette Farbe.

o Anilidoaposafranin, $C_6H_5NH . C_{18}H_{12}N_3$, entsteht aus dem Aposafranin durch Erwärmen mit Anilin. Es ist namentlich deshalb von Interesse, weil es lange Zeit für das (dem Aposafranin isomere) einfachste Indulin gehalten wurde (*81*). In Wahrheit dürfte dieser Körper mit den Indulinen nichts zu thun haben (*82*).

---

80) Nietzki u. Otto, Ber. 21 p. 1736 — *81*) Fischer u. Hepp, Ber. 26 p. 1655 — *82*) Kehrmann, Ber. 28 p. 1709.

Analoge des Aposafranins sind in der reinen Benzolreihe nicht bekannt, wir kennen jedoch eine grosse Anzahl von Körpern dieser Klasse, welche aus einem Benzol- und einem Naphtalinringe bestehen. Dieselben lassen sich, je nachdem sich die Amidogruppe im Benzol- oder im Naphtalinrest befindet, in zwei Klassen eintheilen. Fischer und Hepp, welche beide den Indulinen zuzählten, bezeichneten die Körper als Rosinduline, wenn die Amidogruppe im Naphtalin-, als Isorosinduline, wenn sie im Benzolkern steht.

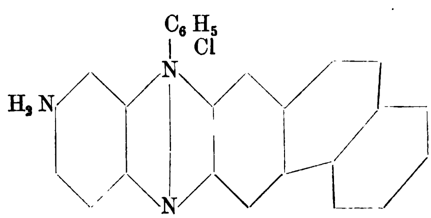
Zu Letzteren gehören offenbar die einerseits von Witt (*47*), andrerseits von Nietzki und Otto (*46*, *26*) durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin, sowie von Chinondichlorimid auf Phenyl-β Naphtylamin dargestellten Körper.

Durch Einwirkung von Chinondichlorimid auf Phenyl-β Naphtylamin entsteht eine violette Base, welche fuchsinrothe Salze bildet.

Schwefelsäure löst den Körper mit violetter Farbe, welche beim Verdünnen durch schmutzig Grün in Roth übergeht. Die Zusammensetzung der Salze entspricht der Formel: $C_{22}H_{15}N_3 . R$.

Nitrat, $C_{22}H_{15}N_3HNO_3$, feine Nadeln oder dickere grünglänzende Krystalle.

Die Constitution der Verbindung entspricht jedenfalls der Formel (*46*):



Durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenyl-β Naphtylamin entsteht ein blauvioletter Farbstoff, welcher offenbar das Dimethylderivat des vorigen ist (*47*).

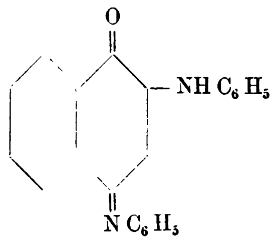
Aus praktischen Gründen wollen wir den Namen Rosinduline für die Isomeren dieser Körper beibehalten, umsomehr als dieser sich für einige derselben in der Technik eingebürgert hat, ein Zusammenhang der Körper mit den Indulinen ist aber für den Augenblick zum mindesten sehr zweifelhaft und nur in der Bildung dürfte sich einige Analogie finden.

Diese Körper bilden sich nämlich in ähnlicher Weise wie die Induline überall da, wo Körper, welche dem α Naphtochinontypus

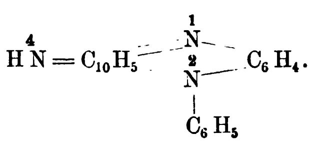
entsprechen, bei Gegenwart von Salzsäure mit Anilin erhitzt werden. Sie entstehen daher auch, wenn analog der zur Bereitung der Benzolinduline gebräuchlichen Amidoazobenzolschmelze, Benzolazo-*α* Naphtylamin mit salzsaurem Anilin und überschüssigem Anilin erhitzt wird. Man erhält sie ferner durch Erhitzen der Nitrosoderivate des *α* Naphtols, sowie des Naphtochinondiimids und des Nitrosophenyl-*α* Naphtylamins mit salzsaurem Anilin.

Im Uebrigen haben wir schon in der 2. Auflage dieses Buches (p. 224) darauf hingewiesen, dass die Rosinduline den Safraninen in ihren Eigenschaften viel näher stehen als den Indulinen.

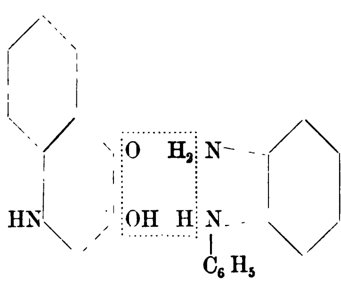
Ein Körper, welcher bei allen obigen Reaktionen als Zwischenprodukt aufzutreten scheint, ist Anilidonaphtochinonanil:



Rosindulin.



Entsteht beim Erhitzen von Benzolazo-*α* Naphtylamin mit Anilin und Alkohol unter Druck auf 170° (*79*), ferner durch Umsetzung von Oxynaphtochinonimid mit o Amidodiphenylamin nach dem Schema (*83*):



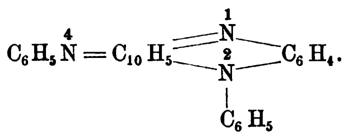
Base $C_{22}H_{15}N_3$. Rothbraune, glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 199°.

Chlorhydrat, $C_{22}H_{16}N_3Cl + 3^1/_2 H_2O$.

Schön rother Farbstoff. In concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich.

Unter dem Namen Rosindulin findet die Disulfosäure Verwendung in der Färberei. Aethylrosindulin entsteht durch Verschmelzen von Benzolazo-*α* Aethylnaphtylamin in analoger Weise.

Phenylrosindulin (früher Rosindulin genannt).



Dieser Körper wurde zuerst durch Erhitzen von Nitroso-Phenyl-*α* Naphtylamin oder Nitrosoäthyl-*α* Naphtylamin mit freiem und salzsaurem Anilin erhalten und damals mit dem Namen Rosindulin bezeichnet.

Er entsteht ferner beim Verschmelzen von Benzolazo-*α* Naphtylamin mit Anilin bei Gegenwart von Salzsäure. (Bei Gegenwart von Alkohol entsteht meistens Rosindulin.)

Das freie Phenylrosindulin schmilzt bei 235°.

Die Salze sind in Wasser schwer löslich, ihre Lösung zeigt eine schön rothe Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit grüner Farbe.

Eine Disulfosäure des Phenylrosindulins findet seit längerer Zeit unter dem Namen „Azocarmin“ als Farbstoff Verwendung (*84*). Das Azocarmin ist ähnlich der Rosindulinsulfosäure ein Säurefarbstoff, welcher sich durch grosses Egalisationsvermögen auszeichnet. Seine Nüance ist der des Säurefuchsins ähnlich, vor diesem aber zeichnet es sich vortheilhaft durch seine Beständigkeit gegen Alkalien, sowie durch grössere Lichtechtheit aus.

Beim Erhitzen mit Salzsäure geht das Phenylrosindulin unter Abspaltung von Anilin in Rosindon über.

Auch zahlreiche Homologe des Phenylrosindulins, sowie Naphtylrosindulin sind dargestellt worden.

---

83) Kehrmann u. Messinger, Ber. 24 p. 584 u. 2167 — *84*) D. R. P. 45370, Badische Anilin- und Sodafabrik. Friedl. II p. 202.

Safranol, Safranone und Rosindone.

Safranine, Aposafranine und Rosinduline tauschen bei der Behandlung mit Alkali oder mit concentrirten Säuren ihre (nicht zur Azingruppe gehörigen) Stickstoffatome gegen Sauerstoff aus. Diese Körper können als Hydroxylderivate der Azoniumverbindungen aufgefasst werden. Da ihnen im freien Zustande jedoch das Ammoniumhydroxyl fehlt, muss entweder eine Umlagerung in die parachinoïde Form, oder eine innere Salzbildung (bezw. Anhydrisation zwischen Hydroxyl- und Azoniumgruppe) angenommen werden.

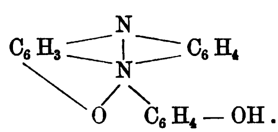
Safranol, $C_{18}H_{10}N_2(OH)_2$.

Dieser Körper entsteht durch anhaltendes Kochen von Phenosafranin mit Barytwasser oder alkoholischer Kalilauge.

Der Körper besitzt einerseits saure, andrerseits schwach basische Eigenschaften.

Das Safranol bildet messingfarbene Blättchen, welche, in indifferenten Lösungsmitteln fast unlöslich, sich leicht mit tief carminrother Farbe in wässerigem Ammoniak, sowie in Aetzalkalien lösen.

Die Constitution der freien Substanz entspricht jedenfalls der Formel:

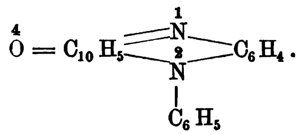


Säuren scheiden es daraus ab und verwandeln es, im Ueberschuss angewandt, in die schwerlöslichen Salze.

Es bildet eine rothgefärbte Diacetylverbindung, welche mit Säuren gelbe, schwerlösliche Salze bildet (*66*).

Nach Jaubert bildet sich der Körper auch durch gemeinsame Oxydation von mOxydiphenylamin mit pAmidophenol. In gleicher Weise entsteht aus Oxydiphenylamin und Paraphenylendiamin das um einen Stickstoff reichere Safranon. Uebrigens fehlt in der einschlägigen Publikation jede Charakteristik der entstehenden Substanzen.

Rosindon.



Entsteht als Nebenprodukt bei der Rosindulindarstellung, durch Erhitzen von Rosindulin, sowie von Phenylrosindulin mit concentrirter Salzsäure (*79*), ferner in analoger Weise wie bei der Synthese des Rosindulins durch Einwirkung von o Amidodiphenylamin auf Oxynaphtochinon (*83*).

Mennigrothes Krystallpulver oder rothe Tafeln, Schmelzpunkt 259°.

Löst sich in concentrirten Säuren, aber nicht in Alkalien.

Eine Sulfosäure des Rosindons ist ein schön ponceaurother Säurefarbstoff, welcher unter dem Namen „Rosindulin G.“ technische Verwendung findet (*85*).

Das Rosindon geht durch Zinkstaubdestillation in *α β* Naphtophenazin über.

Dem Rosindon analoge Körper sind ausserdem aus zahlreichen andern Farbstoffen der Aposafraninreihe dargestellt worden.

Induline.

Die Induline gehören zu den am längsten bekannten Farbstoffen. Ihre Bildung wurde schon in den Jahren 1865—66 einerseits von Caro und Dale (*86*), andrerseits von Griess (*87*) und Martius beobachtet. Wissenschaftliche Untersuchungen derselben sind von Hofmann und Geyger (*88*), v. Dechend und Wichelhaus (*89*), Witt, Fischer und Hepp (*90*, *91*, *93*) ausgeführt worden.

Hofmann und Geyger beschrieben ein Indulin, welchem sie die Formel $C_{18}H_{15}N_3$ ertheilten. Dasselbe erhielten sie durch Erhitzen von Amidoazobenzol mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Anilin unter Druck.

85) D. R. P. 55 227, Kalle & Co. — *86*) Caro u. Dale, Dingler's Journ. 159 p. 465 — *87*) Griess u. Martius, Zeitschr. f. Chem. 1866 p. 136 — *88*) Hofmann u. Geyger, Ber. 5 p. 572 — *89*) v. Dechend u. Wichelhans, Ber. 8 p. 1609 — *90*) Witt, Ber. 17 p. 74 — *91*) Witt u. Thomas, Chem. Soc. 1883 p. 112 — *92*) Caro, Fehling's Handwörterbuch, Art. Indulin — *93*) Fischer u. Hepp, Annal. 262 p. 262.

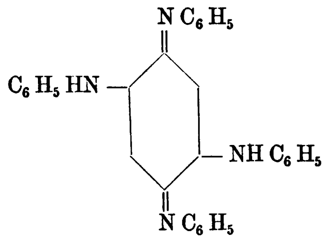
Es hat sich bald herausgestellt, dass ähnliche Produkte überall da entstehen, wo Amidoazobenzol, Azobenzol, Azoxybenzol, sowie Nitrobenzol mit salzsaurem Anilin oder anderen aromatischen Aminen erhitzt werden.

Ein in Wasser lösliches Indulin erzielt H. Caro (*92*) beim Erhitzen von salzsaurem Amidoazobenzol mit einer wässrigen Lösung von ganz neutralem salzsauren Anilin. Die Einwirkung von Anilin auf Amidoazobenzol ist von Witt näher studirt worden.

Derselbe wies nach, dass bei dieser Reaktion zunächst ein Zwischenprodukt auftritt, welches nichts anderes ist als das von Kimmich entdeckte Azophenin. Witt hat, obwohl er ebensowenig wie Kimmich die Natur dieses Körpers richtig erkannte, denselben mit Recht als die Muttersubstanz der Induline angesprochen. Der Arbeit von Witt verdanken wir ausserdem die Kenntniss der höheren Induline $C_{30}H_{23}N_5$ und $C_{36}H_{27}N_5$.

In den letzten 10 Jahren haben uns O. Fischer und E. Hepp eine sehr umfangreiche Arbeit über die Constitution der Induline geliefert, und als im Jahre 1894 die zweite Auflage dieses Buches erschien, nahmen wir keinen Anstand, die Induline dort als Körper zu behandeln, deren Constitution als völlig feststehend betrachtet werden musste. Nach Fischer und Hepp leiteten sich alle Induline von einer Substanz ab, welche dem Aposafranin tautomer ist und aus diesem durch eine eigenthümliche Umlagerung entsteht (*81*). Diese Annahme hat sich als irrig erwiesen. Das einfachste Indulin $C_{18}H_{13}N_3$ existirt nicht, was dafür gehalten wurde, ist, wie Kehrmann (*82*) zeigte, ein Anilidoaposafranin: $C_{24}H_{18}N_4$. Die Kenntniss der wahren Induline ist dadurch beinahe wieder auf den früheren Standpunkt zurückgegangen. Da der von Fischer und Hepp angenommene Zusammenhang zwischen Indulinen und Safraninen sich als irrthümlich erwiesen hat, müssen nun auch eine Reihe von Körpern, welche diese Forscher den Indulinen beizählten, wieder zu den Safraninen gerechnet werden, so z. B. die Rosinduline und die Mauveïne. Wir müssen hier hervorheben, dass die Induline sich im Allgemeinen von diesen Aposafraninderivaten erheblich unterscheiden, und dass ein naher Zusammenhang zwischen beiden erst dann angenommen werden kann, wenn es gelingt, das Aposafranin in ein höheres Indulin, z. B. 3 B oder 6 B ($C_{30}H_{23}N_5$ und $C_{36}H_{27}N_5$) überzuführen. Es ist aber keineswegs zu leugnen, dass diese Arbeit eine Reihe von

wichtigen Thatsachen zu Tage gefördert hat. Sehr wichtig für die Kenntniss der Induline ist ohne Zweifel die Aufklärung der Constitution des Azophenins. Letzteres muss als Dianilidochinondianilid von der Constitution:



angesehen werden.

Obwohl die Bildung des Indulins 3 B aus diesem Produkt die von Fischer und Hepp aufgestellte Constitutionsformel dieses Körpers (als Dianilidoaposafranin) ziemlich wahrscheinlich macht, sehen wir uns genöthigt, bis zur Beibringung weiterer Aufklärungen die Induline nur mit Bruttoformeln zu bezeichnen, obwohl wir nicht anstehen, sie nach wie vor den Chinonimidfarbstoffen einzureihen.

Ausser dem Azophenin sind das Chinondianil $C_6H_5N = C_6H_4 = NC_6H_5$, das Anilidonaphtochinondianil:

$$C_6H_5 = C_6H_3 = NC_6H_5$$
$$\diagdown NHC_6H_5$$

und noch andere analoge Körper unter den Produkten der Indulinschmelze beobachtet worden.

Betrachtet man die in der Indulinschmelze entstandenen, bis jetzt untersuchten Körper, so finden wir zunächst die von Hofmann und Geyger als $C_{18}H_{15}N_3$ beschriebene Base. Es muss nach unseren heutigen Erfahrungen als zweifelhaft angesehen werden, dass obige Forscher wirklich eine einheitliche Substanz untersucht haben, wenigstens ist der Körper niemals von andern Chemikern wiedergefunden worden. Die übrigen zweifellos isolirten Induline sind folgende:

$C_{24}H_{18}N_4$ (*93*, *94*). Entsteht durch kurzes Erhitzen einer aus Amidoazobenzol und Anilinchlorhydrat hergestellten Schmelze. Die Base ist in Benzol mit rother Farbe löslich, die Salze sind

blauviolett gefärbt.*) Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich. Der Körper wird unter dem Namen **Indamin** in der Färberei und im Kattundruck als Tanninfarbstoff verwandt.

Erhitzt man die Indulinschmelze mit einem Anilinüberschuss längere Zeit und auf höhere Temperatur, so entstehen blauere, in Wasser schwieriger lösliche Produkte, welche meistens als Sulfosäuren oder im Acetindruck (siehe unten) Verwendung finden. Aus dieser Indulinschmelze sind folgende Farbstoffe isolirt:

Indulin 3 B, $C_{30}H_{23}N_5$, ist wohl das Anilidoderivat des Vorigen. Das Chlorhydrat bildet braunglänzende, in Weingeist schwerer lösliche Blättchen.

Indulin 6 B, $C_{36}H_{27}N_5$, augenscheinlich das Phenylderivat des Letzteren. Das Chlorhydrat bildet grünglänzende, in Weingeist fast unlösliche Blättchen (*91*).

Alle diese Produkte lassen sich leicht in Sulfosäuren verwandeln, und zwar um so leichter, je mehr Phenylgruppen sie enthalten.

Während das Indulin $C_{24}H_{18}N_4$ direkt als Tanninfarbstoff verwandt wird, benutzt man die in Wasser unlöslichen Farbstoffe im sogenannten Acetindruck.

Solche Induline werden in Pastenform mit Tannin und Acetinen (den Acetaten des Glycerins) aufgedruckt. Beim Dämpfen wirkt das Acetin lösend auf den Farbstoff, vermittelt die Bildung des Tanninlacks, wird aber schliesslich in Glycerin und Essigsäure gespalten. Durch Verflüchtigung der Letzteren schlägt sich der Lack unlöslich auf die Faser nieder.

Ausserdem führt man diese Induline in Sulfosäuren über, welche in der Wollfärberei Verwendung finden.

Man benutzt zu diesen Zwecken meistens keine einheitlichen Substanzen, sondern Gemenge verschiedener Induline, wie sie in der Amidoazobenzolschmelze entstehen.

---

94) D. R. P. 50534 Höchster Farbwerke.

*) Vielleicht ist dieser Körper mit dem von Hofmann und Geyger als $C_{18}H_{15}N_3$ beschriebenen identisch. Die procentische Zusammensetzung der Base ist annähernd dieselbe. Allerdings beschreiben obige Autoren die Salze als in Wasser unlöslich.

Der Verfasser.

Paraphenylenblau (*95*).

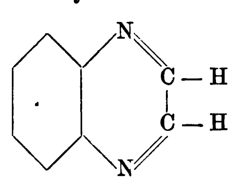
Unter dieser Bezeichnung kommen Produkte in den Handel, welche in der Weise erhalten werden, dass man das Anilin in der Amidoazo- oder Azobenzolschmelze durch Paraphenylendiamin ersetzt. Aehnliche Produkte entstehen durch Einwirkung von Paraphenylendiamin auf einfachere Induline (z. B. $C_{24}H_{18}N_4$).

Augenscheinlich reagirt hier das Phenylendiamin wie das Anilin bei der Bildung der höheren Induline. Die entstehenden Körper enthalten aber in jedem Phenylrest eine Amidogruppe und können deshalb als Amidoderivate des Indulins 3B oder 6B angesehen werden.

Diese Amidogruppen bewirken leichtere Löslichkeit und stärkeren Basencharakter des Produktes, Eigenschaften, welche dasselbe zu einem geschätzten Baumwollfarbstoff machen.

7. Chinoxalinfarbstoffe.

Im Anschluss an die Azinfarbstoffe können einige in neuerer Zeit entdeckte Chinoxalinfarbstoffe behandelt werden. Der Name „Chinoxaline“ wurde von Hinsberg im Allgemeinen für die von ihm entdeckten Einwirkungsprodukte der Diketone auf Orthodiamine gewählt. Später wurde für die Körper rein aromatischer Natur, deren einfachster Repräsentant das Phenazin ist, der Name Azine gewählt, während man jetzt noch als Chinoxaline die gemischten Verbindungen bezeichnet, deren einfachste das Einwirkungsprodukt von o Phenylendiamin auf Glyoxal:

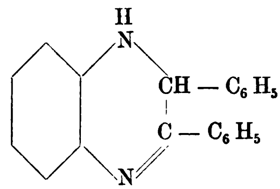


Chinoxalin

ist. Ersetzt man das Glyoxal durch Benzil, so entsteht das Diphenylderivat dieses Körpers. Merkwürdigerweise zeigen die

95) D. R. P. 36 899 Dahl & Co.

Hydroverbindungen dieser Substanz, welche entstehen, wenn man statt des Benzils das Benzoin anwendet, Farbstoffcharakter. Dem aus Benzoin und o Phenylendiamin entstehenden Körper sollte die Constitution:



zukommen (*96*).

Dieser Körper ist lebhaft gelb gefärbt und besitzt starke Fluorescenz.

Ersetzt man das o Phenylendiamin durch das o Amidodiphenylamin oder Phenylnaphtylendiamin, so entstehen Substitutionsprodukte dieser Substanzen, welche durch Eisenchlorid zu Azoniumbasen oxydirt werden.*) Die einfachste dieser Azoniumverbindungen entsteht durch Einwirkung von Benzil auf o Amidodiphenylamin und ist gelb gefärbt und stark fluorescirend (*97*).

8. Fluorindine.

Diese von Caro (*92*) und Witt fast gleichzeitig entdeckte Klasse von Farbstoffen ist neuerdings von O. Fischer und E. Hepp eingehender untersucht worden (*98*).

Witt erhielt das Fluorindin durch Erhitzen von Azophenin, eine Sulfosäure desselben durch Behandeln des Azophenins mit siedender Schwefelsäure. Von Caro wurde es durch Erhitzen des aus o Phenylendiamin entstehenden rothen Oxydationsproduktes (Diamidophenazin, Seite 218) mit salzsaurem o Phenylendiamin dargestellt. Fluorindine entstehen ferner durch Erhitzen der Salze

---

96) Fischer, Ber. 24 p. 719 — *97*) Kehrmann und Messinger, Ber. 24 p. 1239 — *98*) Fischer u. Hepp, Ber. 23 p. 2789.

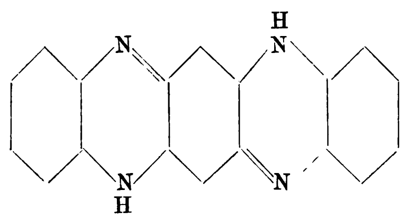
*) Es ist hier zu bemerken, dass auch das Phenosafranin bei der Reduktion mit Zinkstaub und Säuren in einem bestimmten, aber schwierig festzuhaltenden Stadium eine gelbe, stark fluorescirende Lösung giebt.

Der Verfasser.

von Orthodiaminen, unter anderen auch aus dem symmetrischen Tetraamidobenzol. Sie treten ferner als Zwischenprodukte in der Indulinschmelze auf.

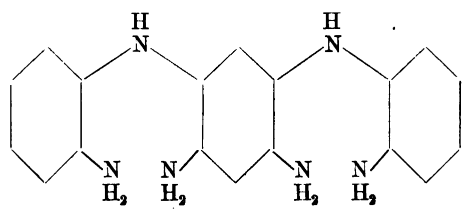
Die Fluorindine sind ausserordentlich schwer lösliche, theilweise unzersetzt sublimirbare Körper. Ihre Lösung ist orangeroth bis violettroth, die der Salze grünblau, in allen Fällen zeigt sie eine prachtvoll ziegelrothe Fluorescenz.

Das einfachste Fluorindin entsteht aus o Phenylendiamin und Diamidophenazin und wird von Fischer und Hepp als Homofluorindin bezeichnet und besitzt nach Untersuchung dieser Forscher die Constitution:

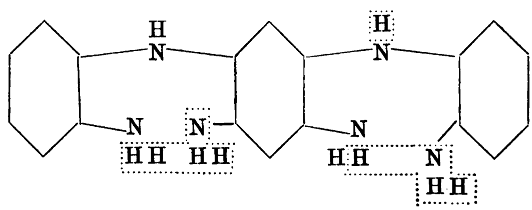


Das aus Azophenin entstehende Fluorindin leitet sich von diesem Körper in der Weise ab, dass dort die beiden Imidwasserstoffe durch Phenylgruppen ersetzt sind.

Diese Formel ist aus manchen Gründen angefochten worden, u. a. vom Verfasser (vergl. 3. Auflage). Eine von Letzterem aufgefundene Synthese des einfachsten Fluorindins spricht jedoch für die Richtigkeit derselben mehr, als es bei den bisherigen Bildungsweisen der Fall war. (R. Nietzki und Slaboczewitz, noch unpublicirte Untersuchung.) m Dinitrodichlorbenzol condensirt sich mit 2 Molekülen o Phenylendiamin zu einem Condensationsprodukt, welches als Diamidodinitrodiphenylmetaphenylendiamin aufzufassen ist und durch Reduktion in ein Dianilido-Tetramidobenzol von der Constitution:



übergeht. Durch Erhitzen mit Eisenchloridlösung geht dieser Körper unter Austritt von Ammoniak in das einfachste Fluorindin über, eine Reaktion, die kaum anders als nach folgendem Schema aufgefasst werden kann:



VIII. Anilinschwarz.

Die meisten in saurer Lösung zur Wirkung kommenden Oxydationsmittel erzeugen aus Anilinsalzen einen eigenthümlichen Farbstoff, welcher sich durch seine dunkle Färbung, sowie durch seine geringe Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln auszeichnet. Die Bildung dieser Substanz ist beobachtet worden bei der Einwirkung von Mangansuperoxyd (*1*), Bleisuperoxyd, Chromsäure (*2*), Eisenoxydsalzen (*3*), Ferricyanwasserstoffsäure (*3*), Uebermangansäure (*4*), von Chlorsäure allein (*5*) oder von chlorsauren Salzen bei Gegenwart gewisser Metallsalze (*6*), unter denen namentlich Kupfer- und Vanadverbindungen eine bedeutende Rolle spielen. In allen Fällen wirken diese Agentien wasserstoffentziehend auf das Anilin.

Die Bildung des Anilinschwarz aus Chloraten und den oben erwähnten Metallsalzen ist namentlich dadurch von Interesse, dass hier meist nur geringe Mengen von letzteren Verbindungen nöthig sind, um relativ grosse Mengen von Anilin zu oxydiren. Das wirksamste von allen Metallen ist in dieser Hinsicht das Vanadium. Nach Witz (*7*) genügt 1 Th. Vanadium, um mit Hilfe der nöthigen Chloratmenge 270000 Th. Anilinsalz in Anilinschwarz überzuführen. Nächst dem Vanad sind Cer (*8*) und Kupfer die wirksamsten Metalle, bedeutend schwächer wirkt das Eisen.

Aus dieser Thatsache geht hervor, dass den Metallen hier nur eine übertragende Wirkung zukommt. Fasst man den Umstand in's Auge, dass nur solche Metalle einen Einfluss auf die Anilinschwarzbildung zeigen, welche mehrere Oxydations- oder

---

1) Lauth, Bullet. d. l. Soc. Chim., Dec. 1864 — *2*) Casthelaz, Deutsch. Industriez. 1874 — *3*) Persoz, Deutsch. Industriez. 1868 — *4*) Rich. Meyer, Ber. 9 p. 141 — *5*) Fritzsche, Journ. f. pr. Ch. 28 p. 202 — *6*) Lightfoot, Jahresber. 1872 p. 1076 — 7) Witz, Jahresber. 1877 p. 1239 — *8*) Kruis, Jahresber. 1874 p. 1217.

Chlorirungsstufen zu bilden im Stande sind, so liegt die Vermuthung nahe, dass die höheren Metalloxyde selbst die Oxydation des Anilins bewirken, und diese Oxyde durch das vorhandene Chlorat stets regenerirt werden.

Bei Anwendung von Kupferchlorid lässt sich, wenn man mit einer ungenügenden Menge Kaliumchlorat arbeitet, in der That die Bildung von Kupferchlorür in dem Gemisch nachweisen.

Für die Bildung von Anilinschwarz ist es, so lange man mit Lösungen arbeitet, nöthig, dass Letztere sauer sind. Die Schwarzbildung geht jedoch auch z. B. mit Kaliumchlorat und Kupfer, selbst bei Gegenwart eines Anilinüberschusses von Statten, sobald man die Flüssigkeit eintrocknen lässt, wie dieses beim Schwarzdruck auf der Zeugfaser geschieht.

Bei der Einwirkung von Chlorsäure auf Anilin findet die Schwarzbildung ebenfalls nur beim Eintrocknen statt. Chlorsaures Anilin ist in Lösung ziemlich beständig, das krystallisirte Salz verwandelt sich jedoch beim Trocknen in Anilinschwarz, welches meist noch die Krystallform des Anilinchlorats zeigt (*9*).

Schliesslich entsteht das Anilinschwarz bei der Elektrolyse von Anilinsalzen am positiven Pol (*10*).

Die bei allen diesen Reaktionen entstehenden Produkte zeigen im Grossen und Ganzen dieselben Eigenschaften. Als Hauptprodukt bildet sich stets ein Körper von schwachem, aber deutlich ausgesprochenem Basencharakter, welchem im freien Zustande eine dunkelviolette, fast schwarze Farbe zukommt, während seine Salze dunkelgrün gefärbt sind.

Letztere sind leicht zersetzlich und werden durch Waschen mit Wasser schon theilweise zerlegt, doch gelingt es nur schwierig, die Säuren daraus vollständig zu entfernen.

Die Base ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich, sie löst sich in Anilin, wenn auch schwierig, mit violetter (*11*) Farbe, welche bei längerem Stehen in eine braune übergeht, leichter mit blaugrüner Farbe in Phenol (*12*). Concentrirte Schwefelsäure nimmt den Körper mit violetter Farbe auf, Wasser fällt ihn daraus in Form des dunkelgrünen Sulfats. Rauchende Schwefelsäure

---

9) Suida u. Lichti, Wagner's Jahresber. 1884 p. 546 — *10*) Coquillon, Compt. rend. 81 p. 404 — *11*) Nietzki, Ber. 9 p. 616 — *12*) R. Kayser, Verh. des Kgl. Gewerbemuseums zu Nürnberg 1877.

wandelt ihn, je nach Stärke und Wirkungsdauer, in verschiedene Sulfosäuren um, welche im freien Zustande grün gefärbt sind, während den leicht löslichen Alkalisalzen eine schwarzviolette Färbung zukommt (*11*).

Die Salze des Anilinschwarz sind unbeständig und lassen sich nicht leicht mit constantem Säuregehalt darstellen. Das Chlorhydrat verliert beim Trocknen allmählich Salzsäure. Bei der Behandlung mit Platinchlorid fixirt es wechselnde Mengen davon.

Essigsäureanhydrid verwandelt das Anilinschwarz in ein in concentrirter Schwefelsäure unlösliches, nur schwach gefärbtes Acetylderivat (*13*).

Jodmethyl und Jodäthyl scheinen substituirend einzuwirken, doch sind die entstandenen Produkte in ihrem Verhalten wenig von dem ursprünglichen Körper verschieden (*13*). Durch Behandlung mit Kaliumbichromat entsteht aus dem Anilinschwarz eine chromsäurehaltige violettschwarze Verbindung, welche durch Säuren nicht grün gefärbt wird und das Chromat der Schwarzbase zu sein scheint (Chromschwarz) (*13*).

Energische Oxydationsmittel, z. B. Chromsäure in stark saurer Lösung, führen das Anilinschwarz fast vollständig in Chinon über (*13*). Reduktionsmittel erzeugen zunächst eine unlösliche Leukoverbindung, welche sich bei Gegenwart von Säuren langsam, bei Gegenwart von Alkalien sehr schnell an der Luft zu Anilinschwarz oxydirt (*13*).

Energische Reduktionsmittel, z. B. Salzsäure und Zinn, Jodwasserstoffsäure und Phosphor bewirken bei längerem Kochen eine vollständige Spaltung des Körpers. Als Spaltungsprodukte treten dabei p Phenylendiamin, p Diamidodiphenylamin (*13*) nebst kleinen Mengen von Diphenylamin auf. Bei der trocknen Destillation liefert das Anilinschwarz Anilin, p Phenylendiamin, Diamidodiphenylamin und Diphenylparaphenylendiamin (*9*).

Bei längerer Einwirkung von Anilin auf die Anilinschwarzsalze entstehen indulinartige Produkte, von denen ein blauer Farbstoff, $C_{36}H_{29}N_5$, oder $C_{36}H_{31}N_5$, isolirt wurde (*14*).

Dieser Körper löst sich, ähnlich wie manche Induline, im Zustande der freien Base mit rother Farbe in Alkohol und Aether, während den Salzen eine blaue Farbe zukommt.

---

13) Nietzki, Ber. 11 p. 1094; Verh. d. Vereins zur Bef. d. Gewerbfleisses 1877 — *14*) Nietzki, Ber. 9 p. 1168.

Die zahlreichen vom Anilinschwarz ausgeführten Analysen ergaben die Thatsache, dass dasselbe aus dem Anilin durch einfache Wasserstoffabspaltung entsteht. Sie führen sämmtlich annähernd zu dem einfachsten Ausdruck C_6H_5N. Selbstverständlich entspricht das Molekül einem Multiplum dieser Formel, doch liess bis jetzt die Unbeständigkeit der Salze eine genaue Molekulargewichtsbestimmung nicht zu.

Es sind von verschiedenen Chemikern die nachstehenden Formeln aufgestellt worden:

1. $C_{12}H_{10}N_2$
2. $C_{18}H_{15}N_3$
3. $C_{24}H_{20}N_4$
4. $C_{30}H_{25}N_5$.

Formel 1. wurde von Kayser (*12*), Formel 3. von Goppelsröder (*15*) und die Formeln 2. und 4. von Nietzki aufgestellt.

Die Formel 4. stützte sich hauptsächlich auf die Bildung des oben erwähnten blauen Farbstoffes, welcher als phenylirtes Anilinschwarz $C_{36}H_{29}N_5 - C_6H_5$ aufgefasst wurde; seitdem jedoch Witt (*16*) gezeigt hat, dass aus dem einfachsten Indulin durch Behandlung mit Anilin Farbstoffe entstehen, welche 5 Stickstoffatome im Molekül enthalten, ist dieses Argument für die Formel $C_{30}H_{25}N_5$ hinfällig geworden.

Sucht man die Wasserstoffmenge zu bestimmen, welche für die Ueberführung des Anilinschwarz in seine Leukoverbindung nöthig ist, so findet man, dass für die Formel $C_{18}H_{15}N_3$ annähernd 2 Wasserstoffatome addirt werden. Letztere Formel scheint also dem Molekulargewicht des Körpers am besten zu entsprechen (*17*). Der durchgehend etwas zu niedrige Wasserstoffgehalt, welcher bei den Analysen des Anilinschwarz gefunden wurde, lässt jedoch eine um 2 Wasserstoffatome niedrigere Formel, $C_{18}H_{13}N_3$, ebenfalls möglich erscheinen.

Die Thatsache, dass das Anilinschwarz bei der Oxydation in Chinon, bei der Reduktion in Paraphenylendiamin, Diamidodiphenylamin etc. übergeht, lässt deutlich erkennen, dass bei der Condensation der Anilinmoleküle das Stickstoffatom des einen in den Benzolkern des andern Restes, und zwar in die Parastelle

---

15) Goppelsröder, Jahresber. 1876 p. 702 — *16*) Witt und Thomas, Chem. Societ. 1883 p. 112 — *17*) Nietzki unpublicirte Beobachtung.

zum Stickstoff eingreift. Diese Auffassung entspricht einigermaassen einer von Goppelsröder aufgestellten Constitutionsformel (*15*), in welcher die Benzolkerne durch Imidgruppen zu einem Ring verkettet angenommen werden.

Diese völlig symmetrische Formel erklärt jedoch den Farbstoffcharakter des Körpers nicht zur Genüge. Die Bildung eines beständigen Leukokörpers lässt vielmehr vermuthen, dass mindestens zwei Stickstoffatome des Moleküls noch untereinander in Bindung stehen.

Suida (*9*) und Lichti betrachten das aus Anilinchlorat dargestellte Schwarz als ein Chlorderivat. Die Beobachtung des Verfassers, dass das Produkt beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure Salzsäuregas entwickelt und sich in ein fast chlorfreies Sulfat verwandelt, spricht jedoch entschieden gegen diese Auffassung.

Orthotoluidin wird unter analogen Bedingungen in eine dem Anilinschwarz offenbar homologe Substanz (C_7H_7N) umgewandelt (*13*).

Dieser Körper ist in seinen Eigenschaften dem Anilinschwarz durchaus ähnlich. Die Salze desselben sind dunkelgrün, die Base blauschwarz. Letztere unterscheidet sich von der Anilinschwarzbase dadurch, dass sie sich mit blauvioletter Farbe in Chloroform löst (*13*). Paratoluidin giebt bei der Oxydation keinen anilinschwarzähnlichen Körper.

Ausser dem hier beschriebenen Körper enthält das auf dem einen oder anderen Wege dargestellte Anilinschwarz meist noch andere Produkte. Eines derselben bildet sich durch gelindere Oxydation und unterscheidet sich von dem oben beschriebenen Körper durch eine lebhafter grüne Farbe seiner Salze und eine lebhafter violette Farbe der freien Base, sowie durch eine bedeutende Löslichkeit in Alkohol, Eisessig etc. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit rothvioletter Farbe.

Diese Substanz bildet in Form ihrer Salze vermuthlich den Hauptbestandtheil des unter dem Namen Emeraldin früher zur Verwendung gekommenen grünen Farbstoffes und ist vermuthlich identisch mit dem gemeinsamen Oxydationsprodukt von p Phenylendiamin und Diphenylamin (*18*).

---

18) Nietzki, Ber. 17 p. 223 u. Ber. 11 p. 1094.

Eine interessante Bildungsweise dieser Substanz ist von Caro (*18a*) beobachtet worden.

Oxydirt man eine wässerige Lösung von freiem Anilin mit Kaliumpermanganat und filtrirt von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd ab, so entsteht eine gelbliche Flüssigkeit, aus welcher sich mit Aether ein gelber amorpher Körper ausschütteln lässt.

Dieser Körper geht bei blosser Berührung mit Säuren in die grüne Substanz über. Nach neueren Untersuchungen von Caro (*18a*) ist dieser Körper ein Phenylchinondiimid, $C_6H_5-N=C_6H_4=NH$, und geht bei der Reduktion mit Zinnchlorür in Paraamido-Diphenylamin über. Die erwähnte grüne Substanz bildet sich ausserdem bei der Oxydation des Paraamidodiphenylamins unter gleichzeitiger Chinonbildung, reichlicher und ohne Auftreten von Chinon, wenn diese Base mit dem gleichen Molekül Anilin zusammen oxydirt wird (*18*). Durch weitere Oxydation geht der Körper in eine dunkler gefärbte Substanz über, deren Identität mit dem Anilinschwarz zweifelhaft erscheint. Die Bildung eines ähnlichen Körpers aus Paraphenylendiamin und Diphenylamin liesse vermuthen, dass derselbe ein phenylirtes Indamin

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad HN = C_6H_4 \\ C_6H_5 - \underset{H}{N} - C_6H_4 \end{array} \!\!>\!\! N$$

sei.

Da Letzteres beim Erhitzen mit Anilin in das einfachste Mauveïn übergeht, so giebt die Bildung dieser Substanz vielleicht eine Erklärung für die von Perkin beobachtete Bildung dieses Farbstoffes.

Das Anilinschwarz geht durch energischere Oxydation, namentlich bei der Behandlung mit chlorabgebenden Agentien, in ein dunkleres Produkt über, welches durch Säuren nicht mehr grün gefärbt wird.

Kocht man essigsaures, oder einfacher salzsaures Anilinschwarz längere Zeit mit Anilin, so entsteht, wie schon erwähnt, neben anderen Farbstoffen ein Körper von der Zusammensetzung $C_{36}H_{29}N_5$. Die freie Base löst sich in Aether mit fuchsinrother Farbe und bildet mit Säuren in Wasser unlösliche, in Alkohol mit blauer Farbe lösliche Salze (*14*).

18a) Vortrag auf der Naturforscherversammlung zu Frankfurt 1896.

$C_{36}H_{29}N_5HCl$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, kupferglänzenden Nadeln.

$(C_{36}H_{29}N_5HCl)_2PtCl_4$, violetter, in Alkohol schwer löslicher Niederschlag.

$C_{36}H_{29}N_5HJ$, dem Chlorhydrat ähnlich.

$C_{36}H_{29}N_5C_6H_2(NO_2)_3HO$. Schwer löslicher Niederschlag.

Technisches Anilinschwarz.

Das Anilinschwarz wird fast niemals wie die übrigen Farbstoffe in den Farbenfabriken dargestellt, sondern stets auf der Faser erzeugt. Es findet in der Kattundruckerei und Baumwollfärberei eine sehr ausgedehnte Verwendung, für Wolle wird es bis jetzt nur wenig angewandt. Für den Druck von Anilinschwarz sind unzählige Recepte veröffentlicht und Patente genommen worden, welche alle auf der einen oder anderen der am Eingang mitgetheilten Bildungsweisen des Körpers beruhen.

Am häufigsten ist Kaliumchlorat bei Gegenwart von Kupfersalzen (*6*) als Oxydationsmittel verwendet worden. Da nun die löslichen Kupferverbindungen die eisernen Theile des Druckapparates stark angreifen, hat man erstere durch Schwefelkupfer (*19*) ersetzt, welches nach dem Aufdrucken an der Luft theilweise in Kupfersulfat verwandelt wird und als solches zur Wirkung kommt.

Man druckt z. B. ein mit Stärkekleister verdicktes Gemisch von salzsaurem Anilin, Kaliumchlorat und Kupfersulfid auf. Die bedruckten Zeuge kommen nun in die warme Hänge, einen auf ca. 30° geheizten feuchten Raum. Hier findet zunächst eine Oxydation des Schwefelkupfers und in demselben Maasse die Oxydation des Anilins zu Anilinschwarz statt.

In neuerer Zeit hat man das Schwefelkupfer durch Vanadverbindungen (Vanadsäure, Vanadiumchlorid) zu ersetzen versucht. Neben dem Schwefelkupfer finden hauptsächlich noch Ferro- und Ferricyankalium Verwendung. Man druckt ein Gemisch dieser Salze mit Anilinsalz und Kaliumchlorat auf und entwickelt in der warmen Hänge. Vermuthlich wirkt hier das Ferricyanid oxydirend auf das Anilin, während das gebildete Ferrocyanid durch die vorhandene

19) Lauth, Bullet. d. l. Soc. chim., Dec. 1864.

Chlorsäure stets wieder in das Ferrisalz verwandelt wird. Den Eisencyanverbindungen kommt somit eine ähnliche übertragende Wirkung zu wie den Kupfer- und Vanadverbindungen. Nach Aussage von Praktikern soll das auf diesem Wege erhaltene Schwarz von dem mit Kupfer erzeugten in seinen Eigenschaften etwas abweichen, doch liesse sich dieser Umstand vielleicht einem in ersterem vorhandenen Gehalt an Berlinerblau zuschreiben.

Statt des Anilinchlorhydrats und Kaliumchlorats hat man in letzter Zeit auch Anilinsulfat und Baryumchlorat in der Schwarzdruckerei angewandt.

Für die Druckerei ist es durchaus nöthig, dass die Schwarzbildung nicht schon innerhalb der flüssigen Druckmasse vor sich geht, da sonst die Letztere sehr bald unbrauchbar wird. Es können daher Oxydationsmittel wie Chromsäure, Mangansuperoxyd etc., welche direkt auf das Anilin oxydirend wirken, nicht angewandt werden.

Ganz anders liegen die Verhältnisse in der Baumwollfärberei. Hier ist im Gegentheil sogar häufig eine möglichst rasche Oxydation resp. Schwarzbildung erwünscht.

Man hat zur Baumwollfärberei häufig die Bildung von Anilinschwarz aus Mangansuperoxyd und Anilinsalzen benutzt.

Baumwolle wurde mit Mangansuperoxyd imprägnirt, indem man zunächst aus Manganchlorür und Alkalilauge Manganoxydul darauf niederschlug, und dieses durch Oxydation an der Luft oder durch ein Chlorkalkbad in Superoxyd verwandelte. Auf dem erhaltenen sogenannten Manganbistre schlägt sich beim Einbringen in eine saure Anilinlösung Anilinschwarz nieder, welches fest auf der Faser haftet.

Gegenwärtig wird in der Färberei fast ausschliesslich Chromsäure als Oxydationsmittel angewandt. Man mischt eine stark schwefelsaure Anilinlösung mit Kaliumbichromat und bringt die Baumwolle hinein. Beim Erhitzen schlägt sich das entstehende Anilinschwarz fest auf der Faser nieder. In allen Fällen wird das entstehende Anilinschwarzsalz durch ein schwach alkalisches Bad (Soda oder Kreide) in die schwarze Base verwandelt.

Auf Wolle lässt sich eine haftende Anilinschwarzfärbung nur dann erzeugen, wenn diese vorher chlorirt wurde.

Ob das auf der Faser erzeugte Schwarz in allen Fällen mit den bisher untersuchten Produkten identisch ist, muss zweifelhaft erscheinen.

Die Bedingungen beim Schwarzdruck sind jedenfalls wesentlich andere als bei der Darstellung des oben beschriebenen Körpers in Substanz. Wie schon bemerkt, findet die Schwarzbildung aus Anilinsalzlösungen mit Chlorat und Metallsalzen nur dann statt, wenn erstere einen starken Säureüberschuss enthalten. Im Zeugdruck müssen überschüssige Mineralsäuren jedoch streng vermieden werden, da sie in der späteren warmen Hänge zur Zerstörung der Faser führen, und ausserdem die Schwarzbildung bereits in der flüssigen Druckmasse stattfinden würde.

Man wendet aus diesem Grunde meist einen Ueberschuss von freiem Anilin an, und ersetzt häufig noch einen Theil des salzsauren Anilins durch das weinsaure Salz.

Ein solches Gemisch bildet selbst bei längerem Stehen kein Anilinschwarz, die Bildung desselben geht erst von Statten, wenn die Masse auf der Zeugfaser bis zu einem gewissen Grade eintrocknet.

Im Allgemeinen scheint die Oxydation auf der Zeugfaser eine höhere und weiter gehende zu sein als beim Arbeiten in Lösungen.

Das in Substanz dargestellte Schwarz wird bei der Behandlung mit Säure stets in das dunkelgrüne Salz übergeführt. Für das auf der Faser erzeugte Schwarz ist dieses „Nachgrünen" ein grosser Uebelstand. Saure Dämpfe, wie sie häufig in den Arbeitslokalen auftreten, namentlich schweflige Säure, welche sich beim Brennen des Leuchtgases entwickelt, ändert die Nüance der schon fertigen Druckwaare.

Durch energischere Oxydation hat man nun dieses Nachgrünen des Anilinschwarz zu vermeiden oder wenigstens auf ein Minimum zu reduciren gesucht. Die hierbei entstehenden Körper sind jedenfalls von dem oben beschriebenen verschieden und vielleicht höhere Oxydations- oder Chlorirungsprodukte desselben.

Auch durch nachträgliche Behandlung mit Kaliumbichromat (Bildung des Anilinschwarzchromats) sowie durch eine schwache Chlorkalkbehandlung sucht man dem Uebelstand des Nachgrünens abzuhelfen.

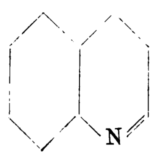
Das auf der Faser erzeugte Anilinschwarz gehört zu den solidesten Farben. Es ist völlig beständig gegen Seifenbäder, wird von Licht und Luft sehr wenig angegriffen und verträgt eine schwache Behandlung mit Chlor. Stärkere Chlorbehandlungen führen es in ein röthliches Braun über.

IX. Chinolin- und Acridinfarbstoffe.

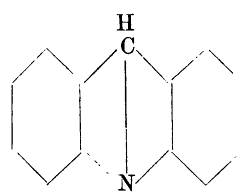
Chinolin und Acridin, sowie ihre Homologen gehören zu den Chromogenen. Ihre Chromogennatur ist eine ziemlich schwache und wird durch Eintritt von Amidogruppen nur in geringem Maasse entwickelt. Ihre einfachen Amidoderivate bilden zwar gelb gefärbte Salze, sind aber noch keine Farbstoffe.

Dieses gilt namentlich vom Chinolin, und bei diesem kommt der Farbstoffcharakter hauptsächlich erst durch den Eintritt amidirter Phenylgruppen zur Entwickelung. Das Flavanilin entspricht u. A. diesen Bedingungen.

Chinolin und Acridin stehen zu einander in demselben Verhältniss wie Naphtalin und Anthracen.



Chinolin.



Acridin.

Beide enthalten den Pyridinring, welcher hier ohne Zweifel als chromophore Gruppe fungirt. Wie bei allen schwachen Chromophoren, wird hier durch Eintritt auxochromer Gruppen zunächst die gelbe Farbe erzeugt.

Nach Nölting zeigt das im Benzolring in Orthostellung hydroxylirte Chinolin den Charakter eines Beizenfarbstoffes. Gleiche Eigenschaften kommen nach v. Kostanecki den Oximen zu.

Ausserdem leiten sich aber vom Chinolin eine Menge von Farbstoffen ab, in denen das Chinolin nicht das eigentliche

Chromogen zu sein scheint. Der Umstand, dass dieselben niemals aus reinem Chinolin, sondern aus Gemengen desselben mit seinen Homologen entstehen, deutet darauf hin, dass dieselben analog den Phenylmethanfarbstoffen constituirt sind, und dass hier ein Methankohlenstoff mehrere Chinolinringe mit einander verkettet. Derartige Körper sind die Cyanine, das Chinolinroth und vielleicht auch das Chinolingelb (?).

I. Chinolinfarbstoffe.

Cyanine (*1*, *2*, *3*, *4*).

Erhitzt man ein Gemenge von Chinolin und Lepidin (*3*) (Paramethylchinolin) bei Gegenwart von Alkali mit einem Alkyljodid, so tritt die Bildung eines blauen Farbstoffes ein, welcher je ein Molekül der beiden Basen und ausserdem zweimal den betreffenden Alkoholrest enthält. Man erhält die Körper ebenfalls, wenn man ein Gemisch der Jodalkylverbindungen von Chinolin und Lepidin mit Alkali behandelt (*3*). In allen Fällen wird ein Molekül Jodwasserstoffsäure abgespalten, und man erhält das Cyanin in Form seines Monojodids.

Die Cyanine sind stark basische Körper, aus deren Jodiden sich das Jod nur durch Silberoxyd entfernen lässt.

Die einsäurigen Salze sind schön blau gefärbt und krystallinisch. Sie werden bereits durch schwache Säuren (häufig schon durch Kohlensäure) in die farblosen zweisäurigen Salze übergeführt (*1*, *4*).

Die Cyanine färben die Faser blau, ihre Empfindlichkeit gegen Säure und Licht macht sie jedoch als Farbstoffe unbrauchbar.

Dimethylcyanin (*3*). Jodid, $C_{21}H_{19}N_2J$, entsteht aus den Methyljodiden von Chinolin und Lepidin. Es bildet grünglänzende, bei 291° schmelzende Nadeln. Die blaue Farbe der wässerigen Lösung wird schon durch Kohlensäure entfärbt. Die Jodäthylate der obigen Basen bilden das entsprechende Cyaninjodid, $C_{23}H_{23}N_2J$.

---

1) Hofmann, Jahresber. 1862 p. 351 — *2*) Nadler u. Merz, Jahresber. 1867 p. 512 — *3*) Hoogewerf und v. Dorp, Ber. 17 Ref. p. 48 — *4*) Williams, Chem. News 2 p. 219.

Ein isomeres Cyanin entsteht, wenn das Lepidin durch das isomere Chinaldin ersetzt wird (*3*).

Am eingehendsten ist das zuerst von Williams (*4*), später von Hofmann (*1*) dargestellte Isoamylcyanin untersucht worden. Nach Hofmann (*1*) entsteht dasselbe aus reinem Lepidin und besitzt die Zusammensetzung $C_{30}H_{39}N_2J$. In allen diesen Jodiden lässt sich das Jod gegen andere Säureradikale austauschen.

Möglicherweise besitzen die Cyanine eine den Phenylmethanfarbstoffen analoge Constitution und die Methylgruppe des Lepidins giebt hier den Methankohlenstoff her. Die Cyanine gehören zu den am längsten bekannten künstlichen Farbstoffen. Der erste Repräsentant der Klasse wurde im Jahre 1856 von Williams entdeckt.

Chinolinroth.

Entsteht durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Steinkohlentheerchinolin bei Gegenwart von Chlorzink (*5*, *6*).

Nach den Untersuchungen von A. W. Hofmann existiren zwei verschiedene Farbstoffe dieser Klasse, von denen der eine durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf ein Gemenge von Chinolin und Chinaldin (α Methylchinolin), der andere von Chinaldin und Isochinolin entsteht.

Der Isochinolinfarbstoff bildet sich verhältnissmässig leichter und in bedeutend grösseren Ausbeuten.

Das Chinolinroth aus Isochinolin besitzt die Zusammensetzung: $C_{26}H_{18}N_2$. Es besitzt die Eigenschaften einer Base und bildet ein Chlorhydrat von der Formel $C_{26}H_{18}N_2HCl$. Dasselbe krystallisirt in dünnen quadratischen Blättchen oder grösseren Prismen. Es löst sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, wird daraus jedoch durch einen Salzsäureüberschuss fast vollständig abgeschieden.

Das Platinsalz entspricht der Formel:

$$(C_{26}H_{19}N_2Cl)_2PtCl_4.$$

Das Chinolinroth spaltet beim Erhitzen mit Schwefelammonium Benzylmerkaptan ab, und es entsteht eine Verbindung $C_{19}H_{14}N_2$.

---

5) Jacobsen u. Reimer, Ber. 16 p. 1082 — *6*) E. Jacobsen, D. R. P. 23 962 vom 16. December 1882; 23 188 vom 4. November 1882; Friedl. I p. 161.

Bei der trockenen Destillation entsteht eine Base von der Zusammensetzung $C_{17}H_{15}N$.

Das Chinolinroth besitzt möglicherweise eine den Triphenylmethanfarbstoffen analoge Constitution, und der Methankohlenstoff des Benzotrichlorids greift hier in zwei Chinolinreste ein.

Es färbt Seide in prachtvoll eosinrother Nüance an und zeigt in diesen Färbungen eine Fluorescenz, welche die fast aller anderen künstlichen Farbstoffe übertrifft.

Leider sind diese Färbungen ausserordentlich lichtempfindlich.

Chinolingelb (*6, 7*) (Chinophtalon) $C_{18}H_{11}NO_2$.

Entsteht durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinaldin oder chinaldinhaltiges Steinkohlenchinolin bei Gegenwart von Chlorzink.

Das Chinolingelb bildet aus Alkohol krystallisirt feine, gelbe, bei 235° schmelzende Nadeln.

Es ist in Wasser und Aether unlöslich, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, leicht in concentrirter Schwefelsäure. Es zeigt keine basischen Eigenschaften, färbt jedoch Wolle und Seide gelb.

Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wird es in eine Sulfosäure übergeführt, welche Wolle und Seide rein gelb, wie Pikrinsäure färbt, während beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck (wahrscheinlich durch Ersetzen von Sauerstoff durch stickstoffhaltige Gruppen) basische Farbstoffe entstehen.

Aus den Homologen des Chinaldins sind mit Hilfe von Phtalsäureanhydrid ähnliche Farbstoffe dargestellt worden (*7*).

Auch aus Steinkohlentheer-Picolin und Phtalsäureanhydrid entsteht ein ähnliches Produkt von der Zusammensetzung $C_{14}H_9NO_2$ (Pyrophtalon) (*7*).

In allen diesen Reaktionen kann das Phtalsäureanhydrid durch die Anhydride der gechlorten Phtalsäuren ersetzt werden.

Das Chinolingelb hat wegen seines hohen Preises eine nur beschränkte Verwendung in der Wollfärberei gefunden. Die damit erzeugten Färbungen sind sehr solide, und bei geringeren Herstellungskosten würde der Körper eine grosse Bedeutung für

7) Jacobsen u. Reimer, Ber. 16 p. 2604.

die Färberei besitzen. Es kommt ausschliesslich in Form der Sulfosäure zur Verwendung und wird nach Art der Säurefarbstoffe angewandt. Die damit erzeugte Nüance ist ein völlig reines, von jedem Rothstich freies Gelb.

Flavanilin, $C_{16}H_{14}N_2$ (*8, 9, 10*).

Dieser Farbstoff entsteht durch Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink auf 250—270°. Der Farbstoff wird aus der Schmelze durch Salzsäure ausgezogen und durch Zusatz von essigsaurem Natron und Kochsalz gefällt. Die Ausbeute ist sehr gering.

Das Flavanilin ist eine starke Base; es bildet im freien Zustande lange, farblose Nadeln, welche schwierig in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol löslich sind. Schmelzpunkt 97°. Bei höherer Temperatur ist es unzersetzt flüchtig. Die einsäurigen Salze des Flavanilins sind schön gelbe Farbstoffe, welche Wolle und Seide in ziemlich rein gelber Nüance färben.

Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}N_2HCl$, bildet gelbrothe Prismen mit blaurothem Reflex. Es ist ziemlich leicht in Wasser löslich.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}N_2(HCl)_2$, bildet sich bei Zusatz von concentrirter Salzsäure zur wässerigen Lösung des vorigen. Durch Wasser sowie durch höhere Temperatur wird es zersetzt.

$C_{16}H_{14}N_2(HCl)_2PtCl_4$, gelber, krystallinischer Niederschlag.

Aethylflavanilin. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf die alkoholische Lösung der Base.

Jodid, $C_{16}H_{13}N_2(C_2H_5)HJ$, lange, rubinrothe Nadeln.

Das Flavanilin enthält eine Amidogruppe und bildet eine Diazoverbindung, welche beim Kochen mit Wasser in Flavenol, $C_{16}H_{13}NO$, übergeht.

Dieser Körper zeigt sowohl schwach basische, als schwach saure Eigenschaften. Das Flavenol bildet farblose Blättchen, welche bei 128° schmelzen und theilweise unzersetzt sublimiren. Mit Säuren bildet es farblose Salze. Beim Erhitzen mit Zinkstaub geht es in Flavolin, $C_{16}H_{13}N$, über.

Glänzende, farblose Krystalle. Schmelzpunkt 65°. Bildet einsäurige Salze.

---

8) Fischer u. Rudolf, Ber. 15 p. 1500; Fischer u. Besthorn, Ber. 16 p. 68 — *9*) Fischer u. Täuber, Ber. 17 p. 2925 — *10*) Fischer u. Bedall, Ber. 15 p. 684.

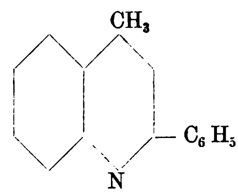
Das Verhalten des Flavolins bei der Oxydation zeigt, dass dasselbe der Chinolinreihe angehört. Es geht beim Oxydiren mit Permanganat zunächst in Lepidincarbonsäure

$$C_9H_5N{<}\begin{matrix}CH_3\\ CO\,OH\end{matrix},$$

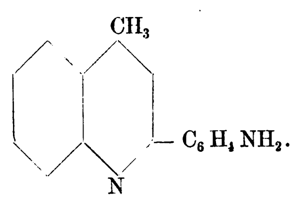
bei weiterer Oxydation in Picolintricarbonsäure

$$\underbrace{C_5HN}_{CH_3}(CO\,OH)_3$$

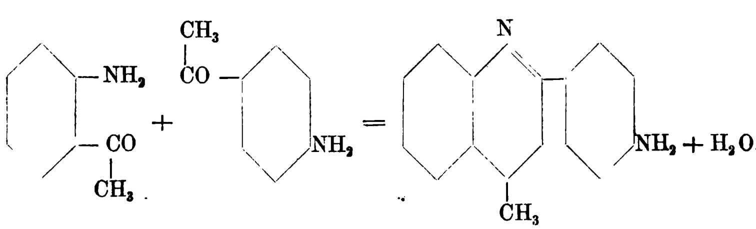
und schliesslich in Pyridintetracarbonsäure, $C_5NH(CO\,OH)_4$, über. Diese Thatsachen lassen erkennen, dass das Flavolin ein Methylphenylchinolin



ist. Das Flavenol müsste demnach ein Hydroxyl- und das Flavanilin ein Amidoderivat dieses Körpers sein. Seine Constitution entspricht demnach der Formel:



Interessant ist die von O. Fischer ausgeführte Condensation von gleichen Molekülen Ortho- und Paraamidoacetophenon zu Flavanilin, welche durch folgendes Schema verständlich wird:



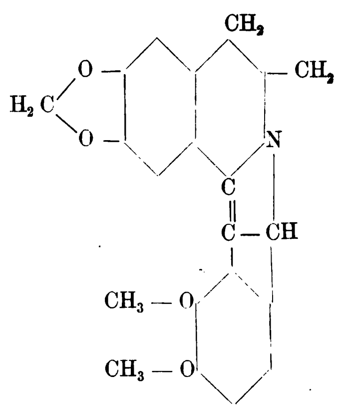
Vermuthlich findet bei der Behandlung des Acetanilids mit Chlorzink zunächst eine Umlagerung desselben in die isomeren Amidoacetophenone statt, welche alsdann die Flavanilincondensation eingehen.

Berberin,

$C_{20}H_{17}NO_4$.

In vielen Pflanzen (Berberis vulgaris, Cocculus palmatus, Mahonia) findet sich ein gelber Farbstoff, welcher sich von allen übrigen bis jetzt bekannten Pflanzenfarbstoffen durch seine basischen Eigenschaften auszeichnet. Das Berberin färbt nach Art der künstlichen basischen Farbstoffe die mit Tannin gebeizte Baumwolle, ausserdem Wolle und Seide und hat in Form der Berberitzenwurzel namentlich in der Lederfärberei starke Verwendung gefunden. Sein Zusammenhang mit den Chinolinfarbstoffen wurde schon lange nachgewiesen, später hat man es als ein Derivat des Isochinolins erkannt. Das Berberin bildet im reinen Zustande gelbe Nadeln, welche bei 100° Krystallwasser verlieren und bei 120° schmelzen. Es bildet einsäurige Salze, von denen sich das Nitrat durch Schwerlöslichkeit auszeichnet.

In letzter Zeit ist die Constitution des Berberins von H. W. Perkin (jun.) in befriedigender Weise aufgeklärt worden. Durch das Studium einer Reihe von Abbauprodukten gelangte dieser Forscher zu der nachstehenden Constitutionsformel:

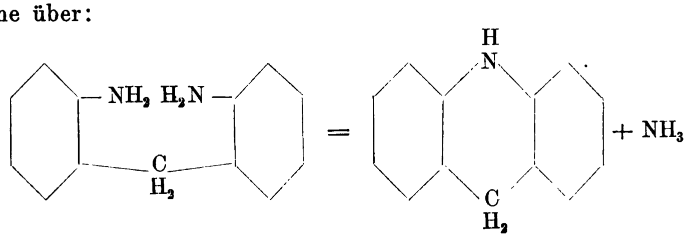


(vergl. H. Rupe, Chemie der natürlichen Farbstoffe. F. Vieweg's Verlag 1900).

2. Acridinfarbstoffe.

Die gelbe Färbung, welche den Derivaten des Chinolins zukommt, besitzen die Acridinderivate in höherem Maasse. Acridin selbst ist schwach gefärbt, und die Diamidoacridine sind ausgesprochene Farbstoffe.

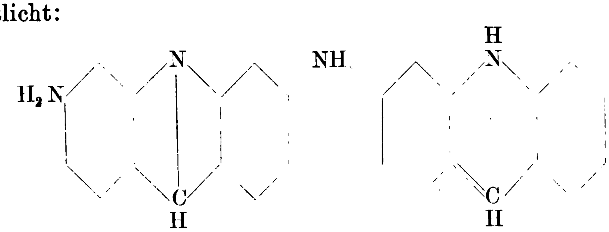
Das Acridin steht in naher Beziehung zum Diphenylmethan, ebenso das Phenylacridin zum Triphenylmethan. Wie oben erwähnt, gehen die zweimal in Orthostellung hydroxylirten Derivate des Di- und Triphenylmethans unter Wasserabspaltung in eigenthümliche Anhydride über (vergl. Di- und Triphenylmethanfarbstoffe: Pyronin, Rosamin, Fluoresceïn), welche einen aus Kohlenstoff und Sauerstoff gebildeten neuen sechsgliedrigen Ring enthalten. Ein ähnliches Verhalten zeigen die in Orthostellung amidirten Di- und Triphenylmethane, sie spalten Ammoniak ab und gehen in Hydroacridine über:



o Diamidodiphenylmethan = Hydroacridin + NH_3.

Die gefärbten Amidoderivate des Acridins enthalten meistens die Amidogruppen in Parastellung zum bindenden Kohlenstoffatom, und es wäre an sich verlockend, ihnen eine den entsprechenden Diphenylmethanfarbstoffen, z. B. dem Pyronin, analoge Constitution zuzuschreiben, mithin eine Parachinongruppe darin anzunehmen.

Die beiden Formen werden durch nachstehendes Schema verdeutlicht:



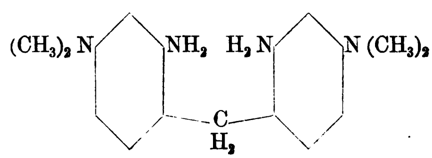
Amidoacridin Tautomere Form.

Da die Acridinfarbstoffe aber nur im erhöhten Maasse die gelbe Farbe und Fluorescenz des Acridins zeigen, und sich hierin dem Fluoresceïn und den Xanthonen an die Seite stellen, während Pyronin, Rosamin und Rhodamin das ausgesprochene Roth der Rosaniline zeigen, da sie ferner keine Carbinolbase, sondern gelb gefärbte, stark fluorescirende Basen bilden, wollen wir sie hier vorläufig als einfache Acridinderivate behandeln.

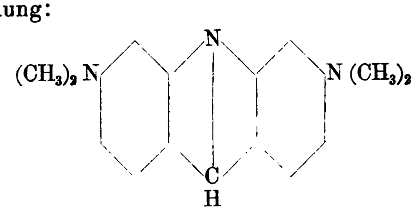
Die Fluorescenz der Acridinbasen zeigt sich besonders stark in ätherischer Lösung und ist für die ganze Gruppe charakteristisch.

Diamidoacridine (*17*).

Die unsymmetrisch alkylirten Metadiamine, z. B. Dimethyl-m Phenylendiamin, $(CH_3)_2\overset{1}{N}C_6H_4\overset{3}{N}H_2$, condensiren sich mit Formaldehyd zu Tetramethyltetraamidodiphenylmethan:



welches durch Ammoniakabspaltung in Tetramethyldiamidohydroacridin übergeht. Dieses wird durch Oxydation in die entsprechende Acridinverbindung:



übergeführt. Aus m Phenylendiamin kann auf ähnlichem Wege das Diamidoacridin erhalten werden, doch scheint die Reaktion weniger glatt zu verlaufen, während m Toluylendiamin bessere Resultate liefert. Die verschiedenen Derivate des Diamidoacridins kommen als Marken der unter dem Namen Acridingelb und Acridinorange bekannten Farbstoffe in den Handel.

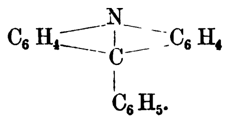
---

17) Leonhardt & Co. D. R. P. 52 324; Friedl. II p. 109.

Acridingelb scheint das aus Toluylendiamin, Acridinorange das aus Dimethylphenylendiamin erhaltene Produkt zu sein.

Dieselben erzeugen namentlich auf Seide schön fluorescirende Färbungen, besitzen jedoch keine grosse Lichtechtheit.

Die nachstehend behandelten Farbstoffe sind Derivate des Phenylacridins:



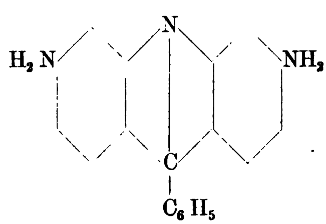
Sie stehen zum Triphenylmethan in derselben Beziehung wie die oben beschriebenen zum Diphenylmethan.

Diamidophenylacridine.

a) Benzoflavin (symmetrisches Diamidophenylacridin) (18).

Die verschiedenen Marken dieses Farbstoffes werden, dem Diamidoacridin ganz analog, durch Einwirkung von Benzaldehyd (statt des Formaldehyds) auf Metaphenylendiamin und seine Derivate dargestellt. Sie können demnach in einfacher Weise von diesen Farbstoffen abgeleitet werden, wenn man sich das Wasserstoffatom des Methanrestes durch die Phenylgruppe ersetzt denkt.

Dem einfachsten Benzoflavin kommt demnach die Formel:



zu.

Das in den Handel kommende Produkt scheint aus m Toluylendiamin dargestellt zu werden, leitet sich mithin von einem Dimethylacridin (symmetrisch im Kern substituirt) ab. Es erzeugt

18) Oehler, D. R. R. vom 27. Juli 1887; Friedl. I p. 167.

auf tannirter Baumwolle, Wolle und Seide ein schönes Gelb. Concentrirte Säuren färben es orangegelb (Unterschied von Auramin, welches durch Säuren zerstört wird).

b) Chrysaniline (unsymmetrische Diamidophenylacridine).

Die Chrysaniline unterscheiden sich von den Benzoflavinen durch die verschiedene Stellung der Amidogruppen. Von diesen befindet sich nur eine im Acridin, die andere in der Phenylgruppe, beide wahrscheinlich in Parastellung zum Methankohlenstoff.

Die Chrysaniline entstehen in geringer Menge als Nebenprodukte bei der Fuchsindarstellung, sowohl bei Anwendung des Arsensäure-, als auch des Nitrobenzolverfahrens. Augenscheinlich läuft hier neben dem Paracondensationsprocesse, wie dieses in vielen Fällen stattfindet, eine Orthocondensation her.

Paratoluidin greift vermuthlich mit seinem Methankohlenstoff in die Orthostelle des einen (z. B. Paratoluidinrestes) und in die Parastelle eines anderen Aminrestes ein, und das so entstandene oDipara-Triamidotriphenylmethan condensirt sich zum Chrysanilin. Dieses wird aus den ersten Fuchsinmutterlaugen durch partielle Fällung mit Soda abgeschieden und schliesslich aus ziemlich concentrirter Salpetersäure krystallisirt. Dem von Hofmann untersuchten Chrysanilin kommt ohne Zweifel die Formel $C_{20}H_{17}N_3$ (*20*) zu. Die Untersuchungen von Fischer und Körner (*21*) machen es jedoch wahrscheinlich, dass im rohen Chrysanilin zwei homologe Basen, $C_{19}H_{15}N_3$ und $C_{20}H_{17}N_3$, vorhanden sind. Wenigstens lassen sich die Analysen von Hofmann mit der von den letztgenannten Chemikern aufgestellten Formel $C_{19}H_{15}N_2$ nicht mehr in Einklang bringen.

Das Chrysanilin, $C_{20}H_{17}N_3$ (*20*), bildet aus seinen Salzen, durch Alkali ausgeschieden, ein hellgelbes, dem gefällten Bleichromat ähnliches Pulver. Es ist kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Die Lösung in letzteren Lösungsmitteln zeigt eine gelbgrüne Fluorescenz. Die Base lässt

---

19) D. R. P. 49 850 Höchster Farbwerke — *20*) Hofmann, Jahresber. 1862 p. 346; Ber. 2 p. 379 — *21*) Fischer u. Körner, Ber. 17 p. 203.

sich theilweise unzersetzt destilliren. Mit Säuren bildet das Chrysanilin zwei Reihen von Salzen, welchen sämmtlich eine gelbe bis gelbrothe Färbung zukommt. Mit Ausnahme des Pikrats und des Jodhydrats sind dieselben in Wasser ziemlich löslich, in einem Säureüberschuss jedoch schwer löslich. Die zweisäurigen Salze werden durch Wasser meist in die einsäurigen und in freie Säure zerlegt.

Nitrat, $C_{20}H_{17}N_3HNO_3$, orangegelbe Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich. Salpetersäure scheidet aus der Lösung das zweisäurige Nitrat:

$C_{20}H_{17}N_3(HNO_3)_2$, in orangegelben, sternförmig gruppirten Nadeln ab. Das Chrysanilin verträgt, ohne Veränderung zu erleiden, eine Behandlung mit ziemlich concentrirter Salpetersäure. Unreines Chrysanilin löst sich in concentrirter Salpetersäure, und bei längerem Stehen dieser Lösung scheidet sich daraus das Nitrat krystallinisch ab, ein Verhalten, auf welchem ein Reinigungsverfahren des Farbstoffes beruht.

$C_{20}H_{17}N_3HCl$ und $C_{20}H_{17}N_3(HCl)_2$ sind leichter löslich als die entsprechenden Nitrate.

Pikrat, $C_{20}H_{17}N_3\,2\,C_6H_2(NO_2)_3HO$, rothe, in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche Nadeln.

Nach einer Patentanmeldung der Höchster Farbwerke entsteht Chrysanilin, $C_{20}H_{17}N_3$, durch Verschmelzen von Paratoluidin mit m Nitranilin. Bei diesem Process dürfte sich 1 Molekül des Nitranilins mit 2 Molekülen Paratoluidin unter Austritt von Ammoniak condensiren.

Trimethylchrysanilin, $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3$.

Dijodidhydrat, $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3(HJ)_2$. Durch fünfstündiges Erhitzen von Chrysanilin, Jodmethyl und Methylalkohol auf 100°. Orangerothe, in heissem Wasser lösliche Nadeln. Durch Versetzen der heissen Lösung mit Ammoniak scheidet sich das Monojodhydrat, $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3HJ$, in gelben Nadeln aus. Silberoxyd setzt aus diesen Jodiden das Trimethylchrysanilin in Freiheit. Es bildet mit den meisten Säuren leicht lösliche Salze.

$C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3(HCl)_2PtCl_4$, gelbe, verfilzte Nadeln.

Bei analoger Behandlung mit Jodäthyl entstehen aus dem Chrysanilin den obigen Körpern entsprechende Aethylderivate.

Auch Amylderivate sind dargestellt worden (*20*).

Chrysanilin, $C_{19}H_{15}N_3$ (*21*). Wurde von Fischer und Körner aus dem Chrysanilin des Handels dargestellt.

Die Base krystallisirt aus Benzol in sternförmig gruppirten goldgelben Nadeln, welche 1 Mol. Krystallbenzol enthalten und dieses beim Trocknen verlieren. Schmilzt über 200° und destillirt theilweise unzersetzt.

Chrysophenol, $C_{19}H_{13}N_2OH$ (*21*). Entsteht, wenn obiges Chrysanilin mit concentrirter Salzsäure unter Druck auf 180° erhitzt wird.

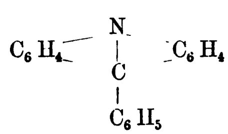
Kleine gelbrothe Nadeln, bildet einerseits mit Säuren Salze, zeigt andererseits gegen Alkalien das Verhalten einer schwachen Säure. Es löst sich in Natronlauge zu einer hellgelben Flüssigkeit und wird daraus durch Neutralisation mit Säuren als rothgelber Niederschlag abgeschieden.

Beim Erhitzen des Chrysanilins mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Diacetylderivat (*22*), $C_{19}H_{13}N_3(C_2H_3O)_2$, welches noch basische Eigenschaften besitzt und mit Säuren einsäurige Salze bildet.

$C_{19}H_{13}N_3(C_2H_3O)_2HCl$, lange gelbe Nadeln, in Wasser leicht löslich (*22*).

Das entsprechende Nitrat ist schwer löslich.

Behandelt man das Chrysanilin, $C_{19}H_{15}N_3$, mit salpetriger Säure, so werden zwei Stickstoffatome in Diazogruppen übergeführt. Kocht man die so erhaltene Diazoverbindung mit Alkohol, so entsteht Phenylacridin:



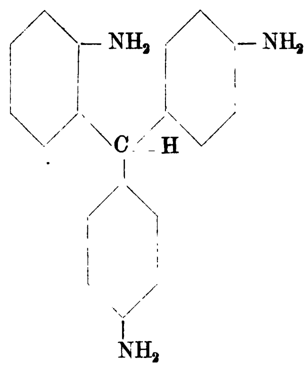
Dadurch wird das Chrysanilin als Diamidoderivat des Phenylacridins charakterisirt.

Die Constitution des Chrysanilins wird ferner durch folgende von Fischer und Körner ausgeführte Synthese bewiesen:

Orthonitrobenzaldehyd condensirt sich mit Anilin zu o Nitro-p Diamidotriphenylmethan, welches durch Reduktion in Orthodiparaamidotriphenylmethan:

---

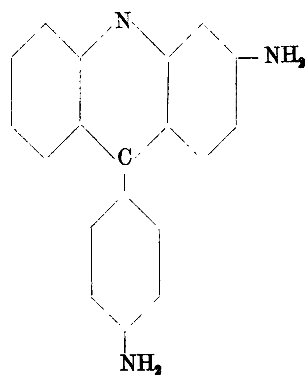
22) Anschütz, Ber. 17 p. 434.



übergeführt wird.

Dieser Körper geht bei der Oxydation in Chrysanilin über.

Da im Acridin Stickstoff und Kohlenstoff in beiden Benzolkernen die Orthostellung einnehmen, so kann dem Chrysanilin nur die nachstehende Constitutionsformel zukommen:



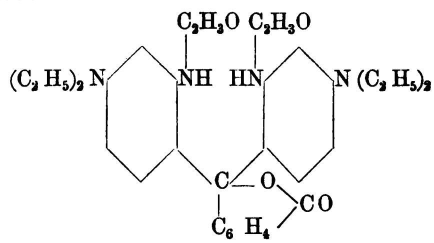
Das Chrysanilin war lange Zeit hindurch der einzige basische gelbe Farbstoff und aus diesem Grunde in der Baumwollfärberei sehr geschätzt. Es fixirt sich auf Wolle und Seide direkt, Baumwolle bedarf der Tanninbeize. Die Nüance ist ein orangestichiges Gelb, welches sich durch relativ grosse Lichtbeständigkeit auszeichnet.

Gegenwärtig findet das Chrysanilin, welches in Form seines Nitrats oder Chlorhydrats unter dem Namen „Phosphin“ in den Handel kommt, nur eine beschränkte Verwendung, namentlich in der Seidenfärberei.

Durch Methylirung der Amidoacridine, hauptsächlich bei Anwendung von Dimethylsulfat, gelingt es nach Ullmann, Halogenalkyle an den Acridinstickstoff anzulagern und auf diese Weise Ammoniumverbindungen von stark basischem Charakter zu erzeugen. Ueber die Färbeeigenschaften dieser, als Acridiniumverbindungen bezeichneten Körper liegen bis jetzt keine Erfahrungen vor (*22a*).

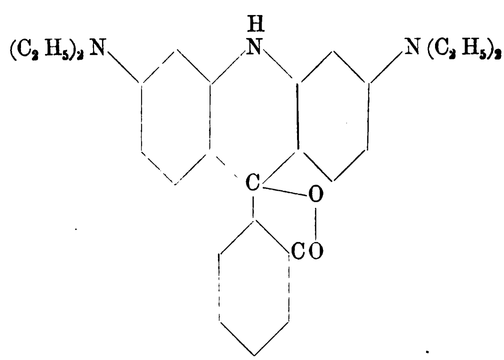
Flaveosin (*23*).

Durch Verschmelzen des Acetyldiäthyl-m Phenylendiamins: $(C_2H_5)_2NC_6H_4NHC_2H_3O$ mit Phtalsäureanhydrid entsteht das Phtaleïn desselben:



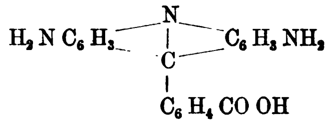
welches beim Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure unter Abspaltung von Essigsäure und Ammoniak in einen gelben Farbstoff von schöner Fluorescenz, das „Flaveosin“, übergeht.

Entweder ist das Flaveosin ein inneres Anhydrid der Tetrāthyldiamido-Hydroacridincarbonsäure



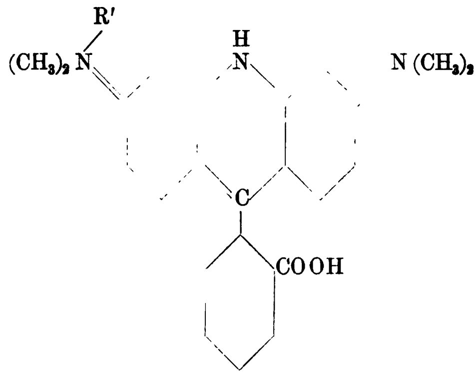
22a) D. R. P. 79703; Ullmann u. Naef, Ber. 33 p. 2470 — *23*) Höchster Farbwerke D. R. P. 49850.

oder es kann sich von der Diamido-Phenylacridincarbonsäure:



ableiten.

Die dritte mögliche Formel, und vom heutigen Standpunkt fast die wahrscheinliche, würde einer chinoïden Hydroacridincarbonsäure von der Formel:

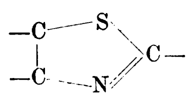


entsprechen. Nach dieser Formel wäre der Körper ein Rhodamin, welches statt der Brückensauerstoffe eine Imidgruppe enthält.

Das R' würde hier ein Säureradikal eventuell den Rest der unten stehenden Carboxylgruppe bedeuten, welche mit der Dimethylammoniumgruppe eine innere Salzbildung eingeht.

X. Thiazolfarbstoffe.

Mit dem Namen Thiazolverbindungen bezeichnet man Körper, welche den fünfgliedrigen, aus Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff bestehenden Ring:



enthalten.

Die einfachsten Thiazolderivate sind nicht gefärbt, eine Färbung tritt erst ein, wenn der Thiazolring mit einem oder mehreren Benzolresten combinirt ist.

Thiazole können als Anhydrobasen der Orthoamidomerkaptane aufgefasst werden. Den am längsten bekannten Körper dieser Klasse erhielt A. W. Hofmann durch Schmelzen von Benzanilid mit Schwefel. Es ist dieses das Benzanhydroamidophenylmerkaptan (Benzenylamidomerkaptan) von der Formel:

$$C_6H_4 \lt \substack{S \\ N} \gt C - C_6H_5.$$

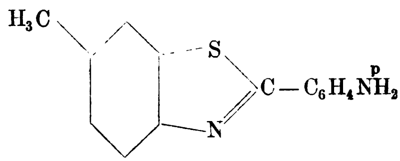
Alle technisch wichtigen Thiazolfarbstoffe verdanken ihre Entstehung der Einwirkung von Schwefel auf Paratoluidin oder seinen Homologen (z. B. dem unsymmetrischen Metaxylidin). Diese Reaktion kann nach zwei verschiedenen Richtungen verlaufen. Bei Gegenwart schwefelwasserstoffentziehender Mittel wie Bleioxyd etc. entsteht ein dem Thioanilin analoges Thiotoluidin (Diamidoditolylsulfid). Erhitzt man dagegen nur mit Schwefel auf höhere Temperatur, so entsteht eine Substanz, welche als Dehydrothioparatoluidin bezeichnet wurde. Die Bildung dieses Körpers ist zuerst durch ein von Dahl und Comp. angemeldetes Patent (*1*) (z. Z. verfallen) bekannt geworden.

---

1) D.R.P. 35790. Friedl. I p. 535.

Seine Zusammensetzung bezw. Constitution ist durch eine Reihe von Arbeiten, welche Green, P. Jacobson, Gattermann, Anschütz und Schultz ausführten, festgestellt worden (2).

Nach diesen Arbeiten ist das Dehydrothioparatoluidin als ein Amidobenzenyltoluylmerkaptan von der Constitution:



aufzufassen.

Erhitzt man das Gemisch von Paratoluidin und Schwefel längere Zeit auf höhere Temperatur, so entsteht ein Produkt, welches sich vom Dehydroparatoluidin durch intensivere Färbung und geringere Löslichkeit und Basicität unterscheidet. Dieses Produkt hat den Namen „Primulin" erhalten. Offenbar findet unter Eintritt von Schwefel und eines neuen Toluidinrestes nochmals die Bildung eines Thiazolringes, entsprechend der Formel:

$$C_7H_6{<}^{S}_{N}{>}C - C_6H_3{<}^{S}_{N}{>}C\,C_6H_4NH_2$$

statt. Das Primulin, welches meistens keine einheitliche Substanz ist, enthält vermuthlich noch einen aus drei Thiazolresten in dieser Weise gebildeten Körper.

Nach Art der Chinolin- und Acridinderivate besitzen alle diese Körper eine gelbe Färbung. Sie lassen sich leicht in Sulfosäuren überführen, welche sich mit gelber Farbe auf ungebeizter Baumwolle fixiren.

Vermöge ihrer Amidogruppen können sie leicht diazotirt und mit Naphtol und anderen Substanzen zu Azofarbstoffen combinirt werden.

Man benutzt diese Eigenschaft hauptsächlich zur Erzeugung neuer Farbstoffe auf der Faser. (Vergl. S. 79.) Das Primulin ist zuerst von A. Green dargestellt und in die Farbentechnik eingeführt worden (Februar 1887); nachdem es in seiner Zusammensetzung erkannt war, ist es von verschiedenen Fabriken zu Patent angemeldet worden.

---

2) Gattermann, Ber. 22 p. 424 u. 1064; Jacobson, Ber. 22 p. 331; Anschütz und Schultz, Ber. 22 p. 581; Green, Ber. 22 p. 969 u. Ref. p. 569.

Homologe des Dehydrothiotoluidins und Primulins bilden sich aus Homologen des Paratoluidins, z. B. dem unsymmetrischen Metaxylidin.

Die aus Thiazolderivaten dargestellten Farbstoffe können von ganz verschiedener Natur sein. Sie enthalten als Chromophor entweder den Thiazolring und sind dann stets gelb gefärbt, oder sie sind Azofarbstoffe und es tritt alsdann die chromogene Eigenschaft des Thiazolkörpers in den Hintergrund.

In die erstere Klasse der wahren Thiazolfarbstoffe gehören die

Thioflavine (*3*, *4*).

Diese Körper entstehen durch Einführung von Alkylresten in das Dehydrothiotoluidin bezw. Primulinbase. Sie werden durch Behandeln dieser Basen mit Halogenalkylen oder einfacher durch Erhitzen derselben mit dem betreffenden Alkohol (z. B. Methylalkohol) und Salzsäure dargestellt. Vermuthlich sind die Thioflavine Chloride einer quarternären Ammoniumbase. Das gebräuchlichste Handelsprodukt „Thioflavin T“ scheint das Trimethylchlorid des Dehydrothiotoluidins zu sein, besässe demnach die Constitution:

$$CH_3-C_6H_3{<}{}^{S}_{N}{>}C-C_6H_4N(CH_3)_3Cl.$$

Das an und für sich nur schwach basische Dehydrothiopara-toluidin gewinnt durch die höhere Alkylirung einen stärkeren Basencharakter und grössere Löslichkeit. Es wird dadurch zu einem basischen Farbstoff, welcher sich leicht auf tannirter Baumwolle fixirt. Es erzeugt schön gelbe, dem Auramin ähnliche Nüancen.

Durch Methyliren der Dehydrothiotoluidinsulfosäure entsteht ein gelber Farbstoff von sauren Eigenschaften (Thioflavin S).

Dehydrothiotoluidinsulfosäure geht durch Oxydation mit Chlorkalk, Bleisuperoxyd etc. in alkalischer Lösung in einen Farbstoff über, welcher Baumwolle ohne Beize schön gelb färbt; derselbe kommt unter dem Namen „Chloramingelb“ in den Handel.

---

3) D.R.P. 51738; Friedl. II p. 299. — *4*) Green u. Lawson, Chem. Soc. (1889) 55, 230.

Thiazol-Azofarbstoffe.

Wie schon oben bemerkt, lassen sich Dehydrotoluidin, Primulin, sowie die Sulfosäuren dieser Körper leicht diazotiren und mit den meisten geeigneten Phenolen und Aminen zu einer Unzahl von Azofarbstoffen combiniren.

Aber auch das Dehydrothiotoluidin combinirt sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen, und ein solcher entsteht aus demselben beispielsweise durch Einwirkung auf die eigene Diazoverbindung.

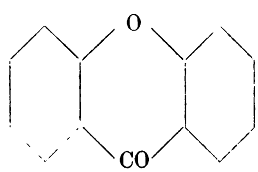
Die so gebildeten Farbstoffe scheinen jedoch keine wirklichen Azokörper, sondern Diazoamidoverbindungen zu sein, denn sie lassen sich nicht weiter diazotiren. Ein unter dem Namen Clayton-Gelb oder Thiazolgelb S in den Handel kommender Farbstoff entsteht durch Einwirkung von Dehydrothiotoluidinsulfosäure auf die Diazoverbindung derselben Säure. Er erzeugt auf ungebeizter Baumwolle im alkalischen Bade ein schönes Gelb (*5*).

Ein aus Dehydrothio-m Xylidin durch Diazotiren und Combination mit der ε—α Naphtoldisulfosäure dargestellter rother Azofarbstoff ist unter dem Namen „Erica" in den Handel gekommen. Er dient zum Färben ungebeizter Baumwolle.

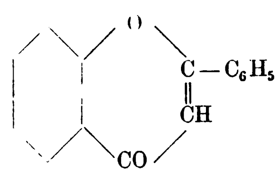
5) D.R.P. 53935 Friedl. II p. 297.

XI. Oxyketone, Xanthone, Flavone, Cumarine und Indone.

Die nachstehenden Farbstoffe verdanken ihre Färbung dem Chromophor CO, der Keton- oder Carbonylgruppe. Diese Gruppe kommt in ihren chromophoren Eigenschaften hauptsächlich zur Geltung, wenn sie (namentlich mit Sauerstoff zugleich) in einem geschlossenen Ring steht, wie dieses in dem Xanthon und in dem Flavon der Fall ist:



Xanthon.



Flavon.

Aber auch in offener Kette wirkt diese Gruppe als Chromophor, und aromatische oder fettaromatische Ketone werden zu beizenziehenden Farbstoffen, wenn sie mehrere Hydroxylgruppen in benachbarter Stellung enthalten.

Xanthone und Flavone sind namentlich deshalb von Interesse, weil sich eine ganze Anzahl von Farbstoffen, welche in der Natur vorkommen, ihnen einreihen lassen.

Ketone mit offenen Ketten sind aber nur dann Farbstoffe, wenn sie im Benzolrest mehrere Hydroxyle in Orthostellung enthalten und auch dann nur in Form ihrer Metalllacke.

1. Oxyketonfarbstoffe.

Gallacetophenon $CH_3 - CO - C_6H_2 \overset{1.2.3}{(OH)_3}$ (Alizaringelb C. Bad. A.-Sodaf.) (*1*, *2*, *3*).

Dieses Trioxyacetophenon entsteht durch Einwirkung von Essigsäure auf Pyrogallol bei Gegenwart von Chlorzink. Es bildet fast farblose, perlmutterglänzende, bei 168° schmelzende Blättchen.

Auf Thonerdebeize erzeugt es ein hübsches, sehr beständiges Gelb.

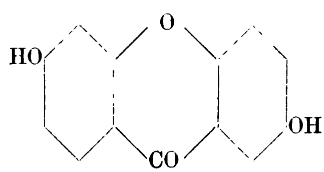
Trioxybenzophenon (Alizaringelb A) entsteht durch Einwirkung von Benzoësäure und Chlorzink auf Pyrogallol (*2*, *3*).

Auch durch Condensation von Salicylsäure und Gallussäure mit Pyrogallol werden beizenfärbende Ketonfarbstoffe erhalten.

Hierher gehört auch das als Begleiter des Morins im Gelbholz vorkommende Maclurin, welches ein Pentaoxy-Benzophenon zu sein scheint (*4*). Dasselbe dürfte einen Phloroglucin- und einen Pyrogallolrest enthalten, die durch eine CO-Gruppe verkettet sind.

2. Xanthone.

Euxanthon, $C_{13}H_8O_4$.



Dieses Dioxyketonoxyd ist hauptsächlich von Interesse, weil es aus einem in der Natur vorkommenden Farbstoffe, dem Purrée oder Jaune indien dargestellt wird. Letzteres Produkt enthält die Euxanthinsäure, eine esterartige Verbindung des Euxanthons mit der Glucuronsäure.

---

1) Nencki u. Sieber, Journ. pr. 23 p. 147 — *2*) D.R.P. 50238 — *3*) D.R.P. 49149 — *4*) Ciamician u. Silber, Ber. 28 p. 1393.

Synthetisch wurde das Euxanthon zuerst von Graebe (*5*) durch Condensation der Hydrochinoncarbonsäure mit *β* Resorcylsäure, dann von v. Kostanecki und Nessler (*6*) aus Hydrochinoncarbonsäure und Resorcin dargestellt. Das Euxanthon bildet blassgelbe, breite, unzersetzt sublimirbare Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich wenig in Aether, leicht in siedendem Alkohol. Es entsteht, wie oben angegeben, aus der Euxanthinsäure, kommt aber fertig gebildet im Purrée und zwar in den geringeren Sorten am reichlichsten vor. Es ist, obwohl es keine sauren Eigenschaften besitzt, in wässrigen Alkalien löslich. Seine alkoholische Lösung wird durch Bleiacetat gefällt.

Beim Schmelzen mit Kali bildet es Euxanthonsäure, $C_{13}H_{10}O_5$ (*7*) (Tetraoxybenzophenon) neben Hydrochinon. Beim Erhitzen mit Zinkstaub destillirt Benzol, Phenol und Methylendiphenylenoxyd, $CH_2(C_6H_4)_2O$ (*8*), welches durch Oxydation in Diphenylenketonoxyd (Xanthon) übergeht.

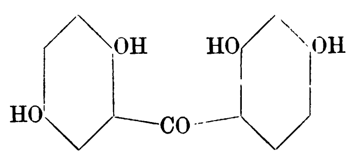
Diacetyleuxanthon bildet sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Schmelzpunkt 185°. Dichloreuxanthon und Dibromeuxanthon entstehen durch Spaltung der betreffenden Euxanthinsäurederivate (*9*).

Trinitroeuxanthon. Gelbe Nadeln. Einbasische Säure (*9*).

Nach Untersuchungen von Graebe ist die Euxanthonsäure von Baeyer nichts andres als Tetraoxybenzophenon:

$$(OH)_2C_6H_3-CO-C_6H_3(OH)_2.$$

Xanthone bilden sich aus allen hydroxylirten Benzophenonen, welche, wie die Euxanthonsäure:



zwei Hydroxyle in Orthostellung zur Ketongruppe enthalten; es findet hier, wie beim Resorcinphtaleïn, dem entsprechenden Dioxydiphenylmethan etc. Wasserabspaltung statt.

5) Graebe, Annalen 254 p. 295 — *6*) v. Kostanecki u. Nessler, Ber. 24 p. 3980 — 7) Baeyer, Annalen 155 p. 297 — *8*) Wichelhaus u. Salzmann, Ber. 10 p. 397 — *9*) Erdmann, Journ. f. pr. Ch. 33 p. 190.

Durch Condensation von Oxysäuren mit mehrwerthigen Phenolen sind zahlreiche Xanthonderivate dargestellt worden.

Da dieselben bis jetzt ohne praktische Bedeutung sind, mag zur Charakteristik der Klasse das typische Beispiel des Euxanthons genügen.

Euxanthinsäure,

$C_{19}H_{18}O_{11}$.

Die Euxanthinsäure bildet in Form ihres Magnesiumsalzes den wesentlichen Bestandtheil des unter dem Namen „Purrée“ oder „Jaune indien“ in den Handel kommenden Farbstoffes. Die Herkunft dieses Produktes ist ziemlich zweifelhaft. Nach vorliegenden Angaben soll es aus Bezoaren, nach andern aus dem Harn von Elephanten oder Büffeln dargestellt werden.

Die von v. Kostanecki (*10*) gemachte Beobachtung, dass Euxanthon beim Durchgang durch den Thierkörper sich als Euxanthinsäure im Harn wiederfindet, bestätigt die letztere Angabe über den Ursprung des Jaune indien, welche so oft angezweifelt wurde. Vermuthlich findet sich Euxanthon in gewissen Pflanzen, welche als Futter für die betreffenden Thiere dienen, und geht durch Addition von Glucuronsäure als Euxanthinsäure in den Harn über.

Man gewinnt die Euxanthinsäure, indem man den zunächst mit heissem Wasser erschöpften Purrée mit verdünnter Salzsäure behandelt, und aus dem Rückstand die Säure durch Ammoniumcarbonat auszieht. Das entstandene Ammoniaksalz wird durch Salzsäure zerlegt und die Euxanthinsäure aus Weingeist krystallisirt.

Sie bildet glänzende, strohgelbe Nadeln, welche sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether lösen.

Beim Erhitzen auf 130° spaltet die Euxanthinsäure ein Wasserstoffmolekül ab und geht in ihr Anhydrid $C_{19}H_{16}O_{10}$ (*11*) über, welches früher für die krystallwasserfreie Euxanthinsäure gehalten wurde, während man die Säure selbst als $C_{19}H_{16}O_{10} + H_2O$ auffasste. Die Euxanthinsäure ist einbasisch und bildet mit Alkalimetallen leichtlösliche, mit Magnesium und Blei schwerlösliche Salze. Die Alkalisalze werden durch überschüssige Alkalien

---

10) v. Kostanecki, Ber. 19 p. 2918 — *11*) Spiegel, Ber. 15 p. 1964.

gefällt. Durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure auf 140° wird sie in Euxanthon, $C_{13}H_8O_4$ (*12*), und Glucuronsäure, $C_6H_{10}O_7$ (*11*), gespalten.

Auch beim Erhitzen auf 160—180°, sowie beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie unter Bildung von Euxanthon zersetzt. Durch Einwirkung von Chlor oder Brom entstehen Bisubstitutionsprodukte. Salpetersäure bildet in der Kälte Nitroeuxanthinsäure, beim Erwärmen Trinitroeuxanthon und schliesslich Styphninsäure (*12*).

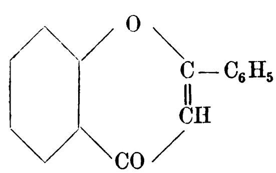
Die Euxanthinsäure muss als eine esterartige Verbindung des Euxanthons (oder der Euxanthonsäure) mit der Glucuronsäure aufgefasst werden:

$$\underset{\text{Euxanthon}}{C_{13}H_8O_4} + \underset{\text{Glucuronsäure}}{C_6H_{10}O_7} = \underset{\text{Euxanthinsäure.}}{C_{19}H_{18}O_{11}}$$

In der Euxanthinsäure tritt der Farbstoffcharakter viel stärker hervor als im Euxanthon. Dieselbe besitzt die Eigenschaft, metallische Beizen anzufärben, findet jedoch in der Färberei keine Verwendung. In der Form des Jaune indien dient der gelbe Magnesiumlack als Malerfarbe.

Flavonderivate.

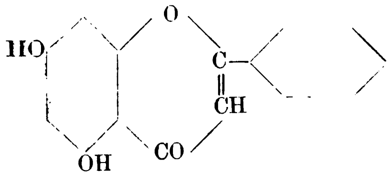
Nach der Ansicht von v. Kostanecki (*13*) sind eine Anzahl in der Natur vorkommender Farbstoffe, wie Chrysin, Fisetin, Quercetin und Luteolin, Hydroxylderivate einer Substanz, welcher er den Namen „Flavon" ertheilt. Das Flavon ist ein Phenyl-Phenopyron von der Constitution:



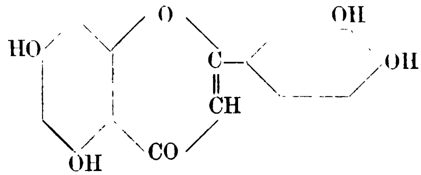
Seine Derivate sind folgende:

---

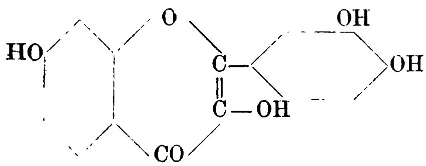
12) Stenhouse, Annal. 51 p. 423 — *13*) v. Kostanecki, Ber. 26 p. 2901; Ber. 28 p. 2302.



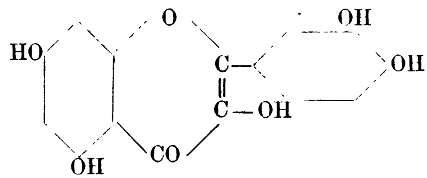
Chrysin.



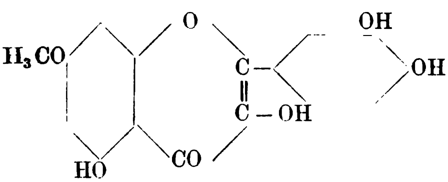
Luteolin (*14*).



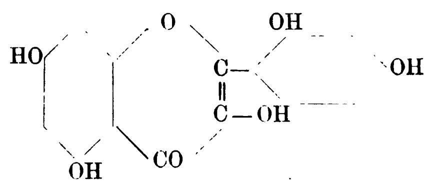
Fisetin.



Quercetin.



Rhamnetin.



Morin.

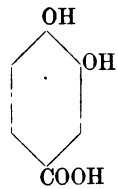
Es kann hier nicht verhehlt werden, dass noch immer einige der vorstehenden Formeln mehr oder weniger hypothetisch sind. Diese Hypothese erklärt aber in befriedigender Weise die Eigenschaften sowie die verschiedenen Spaltungen obiger Körper. Von obigen Farbstoffen finden sich verschiedene in den Pflanzen, nicht im freien Zustande, sondern mit Zuckerarten (namentlich Isodulcit) zu eigenthümlichen Glucosiden verbunden, vor. Letztere besitzen meistens schon als solche einen Farbstoffcharakter, in vielen Fällen werden aber in der Färberei ihre Spaltungsprodukte benutzt.

Allen Flavonderivaten kommt die gelbe Farbe zu. Die für die Praxis wichtigen, wie Quercetin, Fisetin, Luteolin und Rhamnetin, sind ausschliesslich Beizenfarbstoffe und verdanken diese Eigenschaft den beiden in Orthostellung zu einander befindlichen Hydroxylgruppen.

---

14) Perkin, Journ. of chem. Soc. 69 p. 207.

Unter dem Einfluss ätzender Alkalien liefern diese Körper Protocatechusäure:



während als zweites Spaltungsprodukt der im Flavonring befindliche Benzolrest mit seinen substituirenden Hydroxylen und dem Ringsauerstoff als Phenol (also bei den meisten Körpern als Phloroglucin) austritt.

Wir bringen nachstehend die Beschreibung der hierher gehörigen Farbstoffe in derselben Weise, wie wir sie in den früheren Auflagen unter den Farbstoffen unbekannter Constitution gebracht haben.

Chrysin (*14a*),

$C_{15}H_{10}O_4$.

Kommt in den Knospen verschiedener Pappelsorten: Populus balsamifera und Populus monilifera, vor. Hellgelbe, bei 275° schmelzende Nadeln, welche sich nicht in Wasser, wenig in Benzol und Ligroïn, leicht in Eisessig und Anilin, wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol lösen. Es löst sich leicht mit gelber Farbe in Alkalilauge. Die alkoholische Lösung färbt sich durch Eisenchlorid schmutzig violett und wird durch Bleiacetat gelb gefällt.

Mit Salpetersäure entsteht Dinitrochrysin, $C_{11}H_8(NO_2)_2O_4$, beim Kochen mit concentrirter Kalilauge spaltet sich das Chrysin in Acetophenon, Essigsäure, Benzoësäure und Phloroglucin. Beim Behandeln mit Jodmethyl wird der Monomethyläther $C_{15}H_9O_3OCH_3$ (Tectochrysin) gebildet, welcher sich auch fertig in den Pappelknospen findet. Er bildet schwefelgelbe, dicke Krystalle vom Schmelzpunkt 164° und ist leicht in Benzol, schwierig in Alkohol, nicht in Alkalilauge löslich.

Dibromchrysin, $C_{15}H_8Br_2O_4$.

Dijodchrysin, $C_{15}H_8J_2O_4$.

14a) Piccard, Ber. 6 p. 884.

Luteolin (*15, 16, 17, 18*),

$C_{15}H_{10}O_6 + 2 H_2O$.

Farbstoff des „Wau", des Krautes von Reseda Luteola.

Das Luteolin krystallisirt aus wässrigem Alkohol in kleinen gelben Nadeln. Dieselben enthalten $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welches erst bei 150° vollständig entweicht. Es schmilzt unter Zersetzung gegen 320° und sublimirt theilweise unzersetzt. In Wasser ist es sehr schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich. Aether löst es schwierig.

Alkalien lösen es leicht mit gelber Farbe. Blei und Thonerde bilden gelbe Lacke.

Durch Eisenchlorid wird es zunächst grün, bei Anwendung eines Ueberschusses braun gefärbt.

Beim Schmelzen mit Kali liefert es Phloroglucin und Protocatechusäure.

Man gewinnt das Luteolin aus dem Wau durch Auskochen mit verdünntem Alkohol und Umkrystallisiren des beim Ver dampfen sich ausscheidenden Produkts.

In der Färberei kommt es nur in Form einer Wau-Abkochung zur Verwendung. Auf Thonerdebeize erzeugt es ein schönes, sehr beständiges Gelb. Seine Anwendung erstreckt sich namentlich auf die Seidenfärberei, und hier ist der Wau ein geschätztes Färbematerial. Die Seide wird vorher mit Alaun gebeizt.

Fisetin (*19*),

$C_{15}H_{10}O_6$

(dem Luteolin isomer) entsteht bei der Spaltung des Fustins, eines im Fisetholz (von Rhus cotinus) enthaltenen Glucosids. In Form von Fisetholzextract dient es als gelber (wenig echter) Beizen farbstoff.

---

15) Chevreuil, Ann. de Chim. et Phys. (2) 82 p. 53—126 — *16*) Moldenhauer, Ann. 100 p. 180. Journ. f. pr. Ch. 70 p. 428 — *17*) Schützenberger u. Paraff, Jahresber. 1861 p. 707 — *18*) Herzig, Ber. 28 p. 1013 — *19*) Herzig, Wiener Monatsh. 12 p. 177.

Quercitrin (*20, 21, 21a, 22, 26*),

$C_{21} H_{22} O_{12}$.

Das Quercitrin bildet den für die Färberei wichtigen Bestandtheil der Quercitronrinde, der von der Oberhaut befreiten Rinde von Quercus tinctoria.

Man erhält das Quercitrin durch Auskochen der Rinde mit 85procentigem Weingeist, Fällen des Auszugs mit Bleiacetat unter Zusatz von Essigsäure, Entbleien des Filtrats mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen desselben. Der Rückstand wird wiederholt aus Wasser krystallisirt. Es bildet hellgelbe, silberglänzende Nädelchen, welche bei 100° 1 Mol. H_2O zurückhalten und erst bei längerem Erhitzen auf 130° wasserfrei werden. Es schmilzt bei 168°, löst sich schwierig in heissem Wasser, leicht in Alkohol. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid grün gefärbt. Silberlösung reducirt es leicht, Fehling'sche Kupferlösung nur bei längerem Kochen.

Mit Metallen bildet es zweisäurige Salze, von denen die Alkalisalze leicht, die Thonerde- und Bleiverbindung schwer löslich sind. Letztere zersetzt sich leicht mit verdünnter Schwefelsäure.

Das Quercitrin gehört zur Klasse der Glucoside: Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich in Isodulcit, $C_6 H_{14} O_6$, und Quercetin, $C_{15} H_{10} O_7$.

Das Quercitrin findet sich ferner im Hopfen, in den Rosskastanien, im Thee und wahrscheinlich noch in sehr vielen andern Pflanzen.

Dibromquercitrin, durch Bromiren in essigsaurer Lösung erhalten, bildet hellgelbe krystallinische Massen.

20) Hlasiwetz, Ann. 112 p. 109 — *21*) Zwenger u. Droncke, Annal. Supl. 1 p. 267 — *21a*) Liebermann u. Hörmann, Ber. 11 p. 952 — *22*) Liebermann u. Hamburger, Ber. 12 p. 1179 — *23*) Rigaud, Annal. 90 p. 283 — *24*) Rochleder, Jahresber. 1859 p. 523 — *25*) Bolley, Annal. 115 p. 54 — *26*) Herzig, Wiener Monatshefte 5 p. 72, 6 p. 863, 9 p. 537, 11 p. 952, 12 p. 172, 14 p. 53, 15 p. 697.

Quercetin (*22*, *23*, *24*, *25*, *26*, *26a*),
$C_{15}H_{10}O_7$.

Entsteht durch Spaltung des Quercitrins nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{22}O_{12} + H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + C_6H_{14}O_6,$$

es kommt aber ausserdem fertig in vielen Pflanzentheilen vor.

Es bildet feine, citronengelbe Krystalle, welche sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol lösen, und oberhalb 250° schmelzen; sublimirt zum Theil unzersetzt und wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Letztere Färbung geht beim Erhitzen in Roth über. Durch Bleiacetat wird die Quercetinlösung ziegelroth gefällt. Fehling'sche Kupferlösung wird beim Erwärmen, Silberlösung schon in der Kälte reducirt. Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure. Durch Schmelzen mit Kali wird es zunächst in Querciglucin, $C_6H_6O_3$ (Phloroglucin?), und Quercetinsäure, $C_{15}H_{10}O_7$ gespalten.

Bei höherer Temperatur entsteht Protocatechusäure. Durch Reduktion wird das Quercetin schliesslich in Phloroglucin übergeführt.

Quercitrin und Quercetin erzeugen auf der mit Thonerde gebeizten Pflanzenfaser ein schönes Gelb. Die Zinnoxydlacke sind schön orangegelb gefärbt. Sie finden, meistens in Form des Quercitrinauszugs, eine ausgedehnte Anwendung in der Färberei. Vermuthlich findet beim Färbeprocess eine Spaltung des Quercitrins statt, so dass die erhaltenen Färbungen, wenigstens zum Theil, auf der Bildung des Quercetinlacks beruhen. Ziemlich reines Quercetin kommt unter dem Namen „Flavin“ in den Handel. Dasselbe dient hauptsächlich zur Nüancirung der auf Zinnbeize fixirten Cochenille.

Die Anwendung des Quercitrins ist der des Gelbholzes analog, und die mit beiden erzielten Nüancen sind ähnliche. Man färbt es sowohl auf gechromter Wolle, als auch auf der mit Thonerde oder Eisen gebeizten Baumwolle.

Das in den „chinesischen Gelbbeeren“ (den Knospen von Sophora japonica) enthaltene „Rutin“ (*27*) ist dem Quercitrin sehr ähnlich, vielleicht auch damit identisch. Wie dieses wird es durch verdünnte Säuren in Quercetin und in eine Zuckerart gespalten.

26a) v. Kostanecki, Ber. 28 p. 2302 — *27*) Hlasiwetz, Annal. 96 p. 123.

Xanthorhamnin und Rhamnetin *(28, 29, 30, 31, 32)*.

Die in der Färberei vielfach benutzten Gelbbeeren, Kreuzbeeren oder Avignonkörner, die Früchte von Rhamnus infectoria und Rhamnus oleoides, enthalten ein eigenthümliches Glucosid, das Xanthorhamnin (oder Rhamnegin).

Man erhält dasselbe durch Auskochen der Beeren mit 85 procentigem Alkohol. Der Auszug wird von dem sich zunächst ausscheidenden Harze getrennt, und das später auskrystallisirende Xanthorhamnin durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Aus Alkohol krystallisirt es in gelben Nadeln, welche 2 Mol. Krystallalkohol enthalten. Letzterer entweicht bei 120° vollständig. In Wasser ist es ausserordentlich leicht löslich, etwas weniger in Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform.

Es reducirt Silberlösung, sowie Fehling'sche Kupferlösung und wird durch Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt. Bleiacetat erzeugt in der ammoniakalischen Lösung einen gelben Niederschlag.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Rhamnetin und Isodulcit gespalten. Auch beim blossen Erhitzen auf 150° findet diese Spaltung theilweise statt.

Rhamnetin, $C_{16}H_{12}O_7$, das Spaltungsprodukt des Xanthorhamnins, bildet ein citronengelbes, in Wasser, Alkohol und Aether, sowie in den übrigen indifferenten Lösungsmitteln sehr schwer lösliches Pulver. Es löst sich leicht in Phenol, sowie in wässrigen Alkalien. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung, sowie Fehling'sche Kupferlösung.

Mit Bleiacetat, Thonerde-, Baryt- und Kalksalzen bildet es gelbe oder braungelbe Niederschläge.

Beim Schmelzen mit Kali, sowie bei der Behandlung mit Natriumamalgam liefert es Phloroglucin und Protocatechusäure.

Dimethylrhamnetin entsteht beim Erhitzen von Rhamnetinkalium mit methylschwefelsaurem Kalium und Holzgeist auf 120°. Schmelzpunkt 157°.

Herzig (*32*) hat gefunden, dass die höchsten Methylderivate

28) Kane, Berzelius Jahresber. 24 p. 505 — *29*) Gelatly, Jahresber. 1865 p. 473 — *30*) Schützenberger, Ann. d. Chim. et Phys. (4) 15 p. 118 — *31*) Liebermann u. Hörmann, Annal. 196 p. 307 — *32*) Herzig, Wiener Monatshefte 6 p. 889, 9 p. 548 u. 12 p. 172.

von Rhamnetin und Quercetin einander identisch sind. Er fand ferner, dass Rhamnetin beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Jodmethylabspaltung in Quercetin übergeht.

Er zieht daraus den Schluss, dass Rhamnetin ein Methylquercetin sei, und ertheilt ihm die Formel $C_{15}H_9O_7 . CH_3$. Mit Bezug auf die oben angegebene Constitutionsformel muss bemerkt werden, dass die Stellung der Methoxylgruppe nicht mit Sicherheit bekannt ist, obwohl aus den Spaltungsprodukten des Rhamnetins hervorzugehen scheint, dass sie im Phloroglucinrest steht.

Das Xanthorhamnin besitzt als solches kein Färbevermögen, während das Rhamnetin Thonerde- sowie Zinnoxydbeize schön gelb anfärbt.

Bei der Anwendung der Kreuzbeeren in der Baumwollfärberei muss daher das Xanthorhamnin stets gespalten werden.

Das Rhamnetin ist, in Form des Kreuzbeerenextraktes, einer der wichtigsten gelben Farbstoffe und konnte bisher, namentlich für den Zeugdruck, durch keinen künstlichen Farbstoff verdrängt werden.

Besonders schön und lebhaft ist der Zinnlack. Der Chromlack besitzt eine bräunlich gelbe Färbung, findet aber gegenwärtig fast die stärkste Verwendung in der Kattundruckerei.

Morin (*35*),

$C_{15}H_{10}O_7$.

Das Morin bildet den färbenden Bestandtheil des unter dem Namen „Gelbholz“ in den Handel kommenden Holzes von Morus tinctoria Jacq. oder Maclura tinctoria Nettel.

Man erhält es am besten durch Auskochen des Holzes mit Wasser und Zerlegen der beim Erkalten auskrystallisirenden Kalkverbindung mit Salzsäure (*36*).

Aus Alkohol krystallisirt das Morin in langen, gelblichen Nadeln, welche schwierig in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff sind. Alkalien lösen es leicht mit dunkelgelber Farbe.

---

33) Liebermann u. Burg, Ber. 9 p. 1885 — *34*) Wiedemann, Ber. 17 p. 194 — *35*) Löwe, Fresenius Zeitschr. 14 p. 119 — *36*) Wagner, Journ. f. pr. Ch. 51 p. 82.

Bei der trocknen Destillation liefert es Resorcin neben Paramorin. Beim Behandeln mit Natriumamalgam, ebenso beim Schmelzen mit Kali, liefert es Phloroglucin, im letzteren Fall neben Oxalsäure (*37*).

Löwe (*35*) ertheilt dem Morin die Formel $C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$.

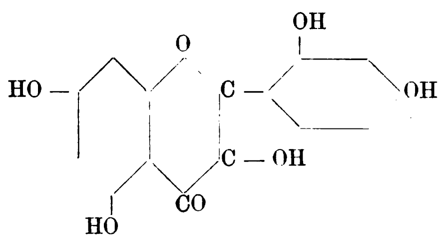
Mit Metallen bildet es einbasische Salze, von denen die Alkalisalze leicht löslich, die Kalk-, Aluminium-, Blei- und Zinksalze schwer löslich sind (*37*).

Das Morin findet in Form des Gelbholzextraktes vorzüglich in der Wollenfärberei eine ausgedehnte Verwendung, namentlich als Untergrund für Schwarz und andere Farben.

Neuerdings sind durch Condensation von Gelbholzextrakt (Morin?) mit Diazokörpern Azofarbstoffe hergestellt worden, welche unter dem Namen Patentfustin Anwendung finden. Dieselben erzeugen auf gechromter Wolle tief gelbbraune Nüancen.

Die Wolle wird für die Färbung des Gelbholzes meist durch Ansieden mit Kaliumbichromat und Weinstein oder Schwefelsäure gebeizt, und das Morin fixirt sich hier in Form des sehr beständigen Chromlacks, welchem eine bräunlich gelbe Farbe zukommt.

Nach Perkin und Bablich (*39*) ist das Morin ein Tetraoxyflavonol, und seine Constitution entspricht nachstehender Formel (siehe oben S. 285):



Es ist dem Quercetin isomer und unterscheidet sich von diesem nur durch die verschiedene Stellung der beiden im vereinzelten Benzolkern befindlichen Hydroxyle. Es könnte gegen diese Formel der Einwand erhoben werden, dass die Metastellung dieser Hydroxyle die beizenfärbenden Eigenschaften des Körpers nicht genügend erklärt.

37) Hlasiwetz u. Pfaundler, Annal. 127 p. 353 — *38*) Benedikt, Ber. 8 p. 606 — *39*) A. G. Perkin u. Bablich, Journ. Chem. Soc. 67, 649.

Hämatoxylin (*43*),
$C_{16}H_{14}O_6$.

Das Hämatoxylin ist im Blauholz oder Campecheholz, dem Kernholz von Hämatoxylon campechianum, enthalten. Obwohl es an und für sich kaum den Farbstoffen zuzuzählen ist, bildet es doch den einzig für die Färberei wichtigen Bestandtheil dieses Holzes, weil es durch Oxydation leicht in das stark gefärbte Hämateïn (*44*) übergeht. Man gewinnt das Hämatoxylin durch Extraktion des Blauholzes mit wasserhaltigem Aether und Mischen des Verdunstungsrückstandes mit Wasser (*45*). Die sich ausscheidenden Krystalle werden aus Wasser, zweckmässig unter Zusatz von Ammoniumbisulfit, umkrystallisirt.

Das Hämatoxylin krystallisirt mit $3H_2O$ in farblosen tetragonalen Säulen (*40*) oder mit $1H_2O$ in rhombischen Krystallen. Es ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich, besitzt einen süssen Geschmack und schmilzt etwas über 100° im Krystallwasser. Seine Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts (*45*).

In Alkalien löst es sich mit Purpurfarbe. Die Lösung färbt sich unter Bildung von Hämateïn schnell blauviolett, später braun. Chromsäure, Eisenchlorid, sowie Vanadsäure bilden höhere Oxydationsprodukte, deren Metalllacke eine schwarze Farbe besitzen. Beim Schmelzen mit Kali bildet es Pyrogallol, ebenso bei trockner Destillation; im letzteren Fall neben Resorcin.

Brom in essigsaurer Lösung bildet ein Dibromhämatoxylin, Essigsäureanhydrid ein Pentaacetylderivat (*41*), welches bei der Behandlung mit Brom vier Bromatome aufnimmt. Bei vorsichtiger Bromirung entsteht ein Monobromderivat (*42*) (s. auch *46*). Salpetersäure führt das Hämatoxylin zunächst in Hämateïn, schliesslich in Oxalsäure über.

Hämateïn (*44*, *45*),
$C_{16}H_{12}O_6$.

Entsteht bei vorsichtiger Behandlung des Hämatoxylins mit Salpetersäure (*41*), sowie durch Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die alkalische Lösung desselben (*45*). Man erhält es am leich-

40) Rammelsberg, Jahresber. 1857 490 — *41*) Reim, Ber. 4 p. 329 — *42*) Buchka, Ber. 17 683 — *43*) Chevreuil, Ann. d. chim. et phys. (2) 82

testen dnrch Stehenlassen einer mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzten ätherischen Hämatoxylinlösung an der Luft.

Es bildet dunkelgrüne, metallglänzende, im durchfallenden Lichte rothe Massen, welche sich zu einem violetten Pulver zerreiben lassen, oder kleine rothe Krystalle (*41*). In heissem Wasser löst es sich schwierig mit gelbbrauner Farbe, ebenso in Alkohol und Aether. Von Alkalien wird es mit blauvioletter Farbe aufgenommen. Die Ammoniakverbindung $C_{16} H_{12} O_6 2 NH_3$ ist schwer löslich und verliert beim Erhitzen Ammoniak.

Das Hämateïn verbindet sich mit Schwefelsäure, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure zu eigenthümlichen Verbindungen, welche durch Wasser von höherer Temperatur wieder gespalten werden (*47*).

In der Färberei und Druckerei kommen Hämatoxylin und Hämateïn nur in Gestalt des Blauholzextraktes oder Dekoktes zur Verwendung.

Auf Thonerdebeize erzeugt das Hämatoxylin eine grauviolette Färbung, welche offenbar von dem durch Oxydation an der Luft erzeugten Thonerdelack des Hämateïns herrührt. Kupfersalze erzeugen ein dunkles Blau, Eisensalze und Chromsäure dagegen ein tiefes Schwarz.

In der Färberei und Druckerei mit Blauholz werden häufig mehrere dieser Beizmittel gleichzeitig angewandt. Man fixirt z. B. auf Thonerdebeize und lässt die bedruckten Zeuge nachträglich durch Kaliumbichromat oder Kupfersulfat passiren.

Die durch Eisen oder Chromsäure erzeugten Verbindungen sind jedenfalls Metalllacke höherer Oxydationsprodukte, deren Natur bis jetzt noch wenig bekannt ist.

Das Blauholz findet eine starke Verwendung, sowohl in der Baumwoll- als in der Wollenindustrie. Für Wolle wird es namentlich in Verbindung mit Chromsäure oder Eisen zum Schwarzfärben angewandt.

Die Wolle wird meist in einem Bade von Kaliumbichromat und etwas Schwefelsäure angesotten und in Blauholzkochung oder Extraktlösung ausgefärbt.

Baumwolle wird zur Schwarzfärberei abwechselnd in ein Blauholzbad und in eine Bichromatlösung gebracht.

---

p. 53—126; Leçons de chimie à la teinture II; Journ. de chim. méd. VI 157 — *44*) Erdmann, Annal. 44 p. 292 — *45*) Hesse, Annal. 109 p. 332 — *46*) Dralle, Ber. 17 p. 372 — *47*) Buchka u. Erk, Ber. 18 p. 1138.

Für die Erzeugung eines tiefen, vom Violettstich freien Schwarz ist in allen Fällen der Zusatz von Gelbholz oder ähnlichen gelben Farbstoffen nothwendig.

Unter dem Namen „Indigoersatz“ kommt ein Gemisch von Blauholzextrakt und Chromacetat in den Handel, welches sowohl in der Wollfärberei als im Zeugdruck Verwendung findet.

Brasilin (*43, 48, 49*),

$C_{16}H_{14}O_5$.

Das Brasilin findet sich im Fernambukholz, dem Holz von Caesalpinia Brasiliensis Siv. und Caesalpinia echinata Lam., ferner im Sappanholz von Caesalpinia Sappan L. und bildet, mitsammt dem daraus entstehenden Brasileïn, den färbenden Bestandtheil dieser Hölzer.

Aus dem technisch gewonnenen Rothholzextrakt scheidet sich häufig das Brasilin in Form von Krystallkrusten aus, welche das vortheilhafteste Material für die Reindarstellung des Körpers bilden. Diese Krusten enthalten Brasilin gemischt mit der Kalkverbindung desselben (*48*). Man erhält das Brasilin daraus, indem man das Rohprodukt mit sehr verdünntem Alkohol unter Zusatz von Zinkstaub und Salzsäure auskocht und die Lösung krystallisiren lässt.

Das Brasilin krystallisirt aus Wasser, je nach der Concentration der Lösung, in klaren, bernsteingelben, anscheinend rhombischen Krystallen mit $1\,H_2O$ oder in farblosen Nadeln (*49*) mit $1^1/_2\,H_2O$. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Alkalien lösen es mit carminrother Farbe. Durch Zinkstaub wird die Lösung entfärbt, sie färbt sich jedoch an der Luft schnell wieder roth. Bei trockner Destillation liefert es reichlich Resorcin (*48*). Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht Styphninsäure, durch Kaliumchlorat und Salzsäure Isotrichlorglycerinsäure (*50*).

Aus wässriger Brasilinlösung fällt Bleizucker farblose, feine, sich allmählich roth färbende Nadeln von Brasilinblei: $C_{16}H_{12}PbO_5 + H_2O$.

---

48) E. Kopp, Ber. 6, 447 — *49*) Bolley, Journ. pr. 153 p. 351 — *50*) Benedict, Annal. 178, 100.

Tetracetylbrasilin, $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_4O_5$, und Triacetylbrasilin entstehen durch Behandeln von Brasilin mit Essigsäureanhydrid (*47*).

Das Brasilin findet in Form von Rothholzextrakt oder Rothholzabkochung eine ausgedehnte Anwendung in der Farbentechnik. Es fixirt sich auf der Faser nur in Form seiner Lacke und wird sowohl in der Wollen-, als in der Baumwollfärberei angewendet. Auf Alaunbeize erzeugt es Nüancen, welche denen des Alizarinlacks ähnlich sind, diesen aber an Schönheit und Solidität nachstehen. Der Zinnlack ist lebhafter gefärbt. Auf Wolle, welche vorher mit Kaliumbichromat gebeizt war, erzeugt das Rothholz ein schönes Braun.

Brasileïn (50, 51, 52),
$C_{16}H_{12}O_5$.

Das Brasileïn steht zum Brasilin in ähnlichen Beziehungen wie das Hamateïn zum Hämatoxylin. Es entsteht aus dem Brasilin durch Oxydation der alkalischen Lösung an der Luft, ferner durch Einwirkung von alkoholischer (*50*) Jodlösung, sowie von salpetriger Säure auf dasselbe.

Das Brasileïn bildet graue silberglänzende Blättchen, welche sich schwierig in Wasser, leicht mit purpurrother Farbe in Alkalien lösen. Aehnlich dem Hämateïn verbindet es sich mit Schwefelsäure, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure zu eigenthümlichen, leicht spaltbaren Verbindungen (*51*).

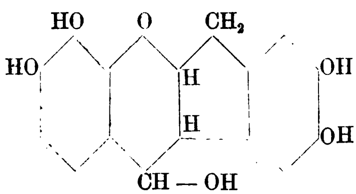
Es fixirt sich, ähnlich dem Brasilin, auf der mit Thonerde gebeizten Zeugfaser, übertrifft dasselbe jedoch an Färbevermögen.

Constitution von Hämatoxylin und Brasilin.

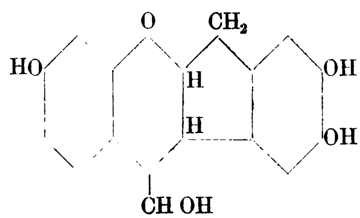
Das Hämatoxylin unterscheidet sich vom Brasilin nur durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms, beide sind Körper, welche in ihren Eigenschaften eine grosse Verwandtschaft mit einander zeigen, und die Vermuthung, dass sie, bezüglich ihrer Constitution, in naher Beziehung zu einander stehen, ist deshalb schon öfter ausgesprochen. Beide gehen durch Oxydation in wasserstoffärmere Körper, das Hämateïn und das Brasileïn über, ein Verhalten, welches

51) Perkin u. Hummel, Ber. 15 2344 — *52*) Liebermann u. Burg, Ber. 9 p. 1885 — *53*) Wiedemann, Ber. 17 p. 194.

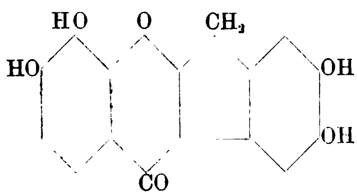
lebhaft an den Uebergang der Hydrochinone in die Chinone erinnert. Bei ihrer Spaltung tritt immer reichlich Resorcin auf, beim Hämatoxylin gleichzeitig Pyrogallol. Ueber die Constitution beider Substanzen sind viele Hypothesen und in letzter Zeit verschiedene Constitutionsformeln aufgestellt worden. Nach Untersuchungen, welche von Herzig, v. Kostanecki und in letzter Zeit namentlich von W. H. Perkin ausgeführt wurden, stehen beide Körper in naher Beziehung zu den Flavonen. Wir geben hier nachstehend die letzthin von Perkin, Gilbody und Yates (*54*) aufgestellten Constitutionsformeln:



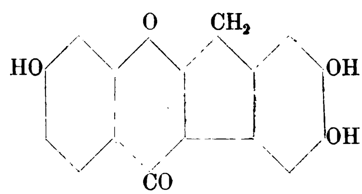
Hämatoxylin



Brasilin



Hämateïn



Brasileïn

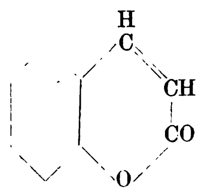
Der Umstand, dass in letzter Zeit die aufgestellten Hämatoxylin- und Brasilinformeln einander etwas schnell ablösen, empfiehlt wohl auch einige Reserve in der Aufnahme der oben stehenden, doch ist wohl nicht zu leugnen, dass dieselben für den Augenblick zur Erklärung der Thatsachen am besten geeignet scheinen.

54) Perkin, Gilbody u. Yates, Proc. Chem. Soc. 15 p. 27 C 99 I 750. Perkin u. Yates, ibid. 16. 107. 28 9/5.

Cumarine.

Cumarine sind die γ Lactone ungesättigter aromatischer o Oxysäuren.

Das einfachste Cumarin leitet sich von der o Oxyzimmtsäure ab und ist nachstehender Formel entsprechend constituirt:



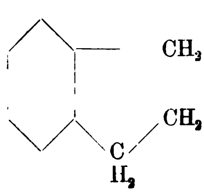
Wie die ähnlich constituirten Flavone sind auch die hydroxylirten Cumarine Beizenfarbstoffe, wenn sie zwei Hydroxyle in der Orthostellung enthalten.

Diese Eigenschaft tritt namentlich bei dem Dibrom-Dioxy-β Methylcumarin hervor. Das entsprechende Cumarin entsteht durch Condensation von Acetessigäther mit Pyrogallol. Durch Bromiren kommt der Farbstoffcharakter der Substanz zur vollen Entwicklung. Das Dibromderivat hat unter dem Namen Anthracengelb zum Färben chromirter Wolle Verwendung gefunden (*55*).

Hierher gehört das durch Condensation von Zimmtsäure mit Gallussäure dargestellte Styrogallol. Nach Untersuchungen von v. Kostanecki ist dasselbe ein Dioxyanthracumarin (*56, 57*). Es färbt Thonerdebeize orangegelb, hat jedoch keine technische Verwendung gefunden.

Indonfarbstoffe.

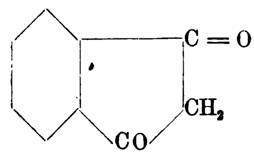
Hier lässt sich eine bis jetzt wenig bekannte Gruppe von Farbstoffen anreihen, welche als Ketoderivate des Hydrindens:



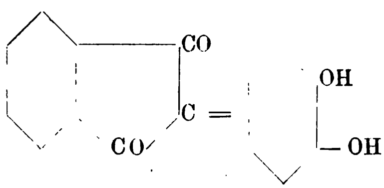
55) D. R. P. 52 927 — *56*) Jacobsen u. Julius, Ber. 20 p. 3134 — *57*) v. Kostanecki, Ber. 20 p. 2327.

aufzufassen sind, und welche mit dem Gesammtnamen der Indone bezeichnet werden können.

Ein Diketohydrinden von der Constitution:



welches von den Entdeckern (Wislicenus und Kötzle) mit dem Namen „Indandion" bezeichnet wird, besitzt nach v. Kostanecki stark chromophore Eigenschaften, welche namentlich in den hydroxylirten Benzylidenverbindungen zur Geltung kommen. So ist das o Dioxybenzylidenindandion:



welches durch Condensation von Indandion mit Protocatechualdehyd erhalten wird, ein kräftiger rother Beizenfarbstoff (*58*). Ein besonderes Interesse aber beansprucht diese Farbstoffklasse, weil sich ihr nach neueren Untersuchungen das färbende Princip der Cochenille, die Carminsäure, einreihen lässt.

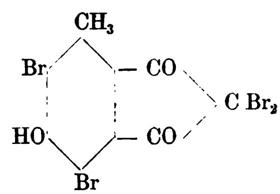
Obwohl die Constitution der Carminsäure bis jetzt noch nicht als festgestellt zu betrachten ist, nehmen wir keinen Anstand dieselbe hier zu behandeln.

Carminsäure.

Die Cochenille (die getrockneten Weibchen einer Schildlaus, Coccus cacti, welche auf verschiedenen Cactusarten lebt) bildet ein schon seit langer Zeit geschätztes Farbmaterial. Der darin enthaltene Farbstoff, welcher von Warren de la Rue (*59*) mit dem Namen „Carminsäure" belegt wurde, galt nach den Untersuchungen von Hlasiwetz und Grabowski (*60*) für ein Glucosid, welches sich in Zucker und einen als Carminroth bezeichneten Körper spaltet.

58) v. Kostanecki, Ber. 30 p. 1183 — *59*) Warren de la Rue, Annal. 61 p. 1 — *60*) Hlasiwetz u. Grabowski, Annal. 141 p. 329.

Nach allen neueren Untersuchungen jedoch scheint Carminroth und Carminsäure identisch zu sein, und letzterer Name ist deshalb für den Farbstoff allgemein angenommen. Die Bruttoformel der Carminsäure muss für den Augenblick als noch nicht mit Sicherheit festgestellt betrachtet werden. Hlasiwetz und Grabowski fanden für ihr Carminroth $C_{11}H_{12}O_7$, v. Miller und Rohde berechnen $C_{24}H_{22}O_{14}$ oder $C_{22}H_{20}O_{13}$. Bei der Spaltung der Carminsäure ist eine Reihe von Körpern erhalten worden, welche unzweideutig ihren Zusammenhang mit den Indonen erkennen lassen. So ist z. B. das daraus erhaltene αBromcarmin nach v. Miller und Rohde (*61*) ein Derivat des Indiandons von der Constitution:



Die Carminsäure wurde von einigen Forschern krystallisirt erhalten, von anderen als amorph beschrieben. Sie löst sich in Wasser und Alkohol mit gelbrother Farbe, welche selbst durch schwache Alkalien in ein lebhaftes Carmoisinroth umgewandelt wird.

Die Carminsäure ist ein wahrer Beizenfarbstoff, welcher, namentlich in Gestalt des Zinnoxydlackes, eine gewaltige Bedeutung für die Färberei besessen hat, jetzt aber durch die rothen Azofarbstoffe beinahe verdrängt ist.

Man färbte die Cochenille meistens auf Wolle unter Zusatz von Zinnchlorid und Weinstein in einem Bade.

Das unter dem Namen „Carmin“ als Schminke und Malerfarbe geschätzte Produkt besteht wohl zum grössten Theil aus dem Thonerdelack der Carminsäure, soll aber ausserdem eiweissartige Stoffe enthalten.

Galloflavin (*62*).

Dieser Farbstoff, welcher durch Einwirkung von Luftsauerstoff auf eine mit 2 Mol. Alkali versetzte Lösung von Gallussäure entsteht, steht sehr wahrscheinlich zu den Xanthonen in naher Beziehung.

61) Berichte 26 p. 2647. Vergl. Rupe, Chem. d. natürl. Farbstoffe p. 181 u. f. — *62*) Bohn u. Gräbe, Ber. 20 p. 2327. D.R.P. 37 934 Friedl. I 567.

Für seine Darstellung löst man die Gallussäure in alkoholischer Kalilauge und leitet einen Luftstrom hindurch. Es scheidet sich dabei das in Alkohol schwerlösliche Kaliumsalz aus.

Das Galloflavin bildet grünlichgelbe Krystallblättchen, welche sich wenig in Aether und Alkohol, leichter in Eisessig, sehr leicht in Anilin lösen. Es löst sich leicht in Alkalien und wird mit Säuren daraus abgeschieden.

Die Zusammensetzung des Galloflavins, obwohl noch nicht mit Sicherheit festgestellt, entspricht wahrscheinlich der Formel $C_{13}H_6O_9$.

Es bildet zweibasische Salze, von denen die der Alkalien in Wasser leicht löslich sind.

Mit Essigsäureanhydrid bildet es ein bei 230° schmelzendes, farbloses Acetylderivat von der Zusammensetzung:

$$C_{13}H_2O_9(C_2H_3O)_4.$$

Die Anwendung des Galloflavins basirt lediglich auf der Eigenschaft, mit gewissen Metalloxyden gefärbte, auf der Faser haftende Lacke zu bilden. Es erzeugt auf Thonerdebeize eine grünlichgelbe, auf Zinnoxyd eine rein gelbe und auf Chromoxyd eine olivengrüne Färbung.

Es wird ausschliesslich zum Färben mit Chrom gebeizter Wolle benutzt.

Ellagsäure, $C_{14}H_6O_8$ (*63*, *64*, *65*).

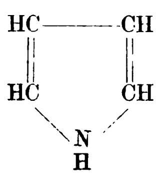
Die Ellagsäure, welche durch alkalische Oxydation von Gallussäuremethyläther, ausserdem aber durch Spaltung der in vielen Pflanzen vorkommenden Ellagengerbsäure entsteht, besitzt die Eigenschaft eines gelben Beizenfarbstoffes und hat zum Färben chromirter Wolle Verwendung gefunden. Die Ellagsäure bildet in indifferenten Lösungsmitteln fast unlösliche, nahezu farblose Krystalle. Sie löst sich mit gelber Farbe in Alkalien.

Die Ellagsäure ist ein Derivat des Diphenylenketons, vielleicht ein Lacton des Pentaoxy-Diphenylenketons.

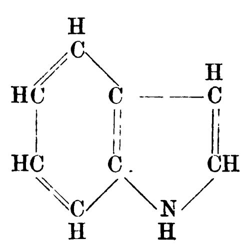
63) Wöhler u. Merklin, Annal. 55 p. 129 — *64*) Griessmeyer, Annal. 160 p. 25 — *65*) Schiff, Ber. 12 p. 1553.

XII. Indigofarbstoffe.

Die Farbstoffe der Indigogruppe, deren wichtigster das Indigblau ist, leiten sich sämmtlich von dem Indol C_8H_7N ab, einem Körper, der sowohl in Bezug auf seine Constitution, als auf sein Verhalten dem Pyrrol am nächsten verwandt ist. Wie die nachstehenden Formeln zeigen, finden sich zwischen Pyrrol und Indol ähnliche Beziehungen wie zwischen Benzol und Naphtalin oder Pyridin und Chinolin:



Pyrrol.



Indol.

Auch hier greifen Stickstoff und Kohlenstoff in zwei Orthostellen des Benzols ein und bilden mit dem dritten Kohlenstoffatom einen fünfgliedrigen geschlossenen Ring (*1*, *2*).

Das Indol besitzt wie das Pyrrol einen schwach basischen, gleichzeitig aber schwach phenolartigen Charakter und färbt wie dieses einen mit Säure befeuchteten Fichtenspahn roth. Es bildet farblose, bei 52° schmelzende Blättchen von eigenthümlich unangenehmem Geruch und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 245°. Mit salpetriger Säure bildet es ein Nitrosoderivat. Von

1) Baeyer, Annal. Suppl. 7 p. 56; Ber. 15 p. 785 — *2*) Nencki, Ber. 7 p. 1593. 8 p. 336; Journ. f. pr. Ch. (2) 17 p. 98.

den Salzen ist nur das Pikrat beständig. Mit Essigsäureanhydrid bildet es Acetylindol.

Das Indol wurde zuerst durch Reduktion des Indigblaus dargestellt. Es bildet sich ferner bei der Pankreasfäulniss (*2*) der Eiweissstoffe, sowie beim Schmelzen der letzteren mit Kali.

Synthetisch wurde es dargestellt durch Erhitzen von o Nitrozimmtsäure mit Kali (*3*) und Eisenfeile, sowie durch Durchleiten von Diäthyl-Orthotoluidin durch glühende Röhren (*4*).

Es bildet sich ferner durch Schmelzen von Carbostyril mit Kali (*5*), sowie bei der Destillation von Nitropropenylbenzoësäure mit Kalk, durch Erhitzen von o Amidostyrol mit Natriumalkoholat, beim Leiten von Tetrahydrochinolin durch glühende Röhren, sowie bei der Behandlung von o Nitrophenylacetaldehyd mit Zinkstaub und Ammoniak.

Alkylirte Indole stellte E. Fischer nach einer ganz allgemeinen Reaktion dar (*6*).

Ketone reagiren auf Phenylhydrazin zunächst unter Bildung von Hydrazonen:

$$C_6H_5 . NH . NH_2 + CO\begin{array}{l}<CH_3\\<CH_3\end{array} = C_6H_5NHN = C\begin{array}{l}<CH_3\\<CH_3\end{array}.$$

Die Hydrazone werden durch Erhitzen mit Chlorzink unter Ammoniakabspaltung in substituirte Indole übergeführt:

$$C_6H_5 - NH - N C\begin{array}{l}<CH_3\\<CH_3\end{array} = C_6H_4\begin{array}{l}<CH\\<NH\end{array}\!>CCH_3 + NH_3.$$

Substituirte Hydrazine liefern entsprechend substituirte Indole, so erhält man z. B. aus Diphenylhydrazin

$$\begin{array}{l}C_6H_5\\C_6H_5\end{array}\!>N - NH_2$$

Phenylindol:

$$C_6H_4\begin{array}{c}<CH>\\<\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{N}>\end{array}CH.$$

3) Baeyer u. Emmerling, Ber. 2 p. 680 — *4*) Baeyer u. Caro, Ber. 10 p. 692 u. 1262 — *4a*) Baeyer, Ber. 11 p. 582 — *5*) Morgan, Jahresber. 1877 p. 788 — *6*) E. Fischer, Annal. 236 p. 126.

Von den ausserordentlich zahlreichen Derivaten des Indols konnten, in Rücksicht auf die angestrebte Kürze, nur diejenigen berücksichtigt werden, welche für die Theorie der Indigofarbstoffe von Interesse sind. Im Uebrigen muss auf die Originalliteratur verwiesen werden.

Derivate des Indols*).

Indoxyl,

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C(OH) \\ N \\ H \end{matrix} \rangle CH.$$

Das hydroxylirte Indol kommt in Form von Indoxylschwefelsäure im Harn der Pflanzenfresser vor. Indol geht im thierischen Organismus in Indoxylschwefelsäure über (*7*). Das Indoxyl entsteht durch Erwärmen der letzteren mit concentrirter Salzsäure. Es kann ferner durch Erhitzen der Indoxylsäure dargestellt werden, welche sich nach dem Schema (*12a*):

$$C_9H_7NO_3 = C_8H_7NO + CO_2$$

spaltet.

Das Indoxyl bildet ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Oel. Durch Oxydationsmittel wird es in Indigblau übergeführt.

Die Indoxylschwefelsäure, $C_8H_6NOSO_3H$, entsteht, ausser im Thierkörper, durch Erhitzen des Indoxyls mit Kaliumpyrosulfat (*7*). Sie ist nur in Form ihrer Salze bekannt. Dieselben sind farblos und liefern sowohl beim trockenen Erhitzen, als bei der Oxydation Indigblau.

---

*) Der Einfachheit halber stellen wir die vom Pseudoindol

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} CH_2 \\ N \end{matrix} \rangle CH$$

abgeleiteten Lactime, z. B. Isatin, ebenfalls unter die Indolderivate und glauben hierzu umsomehr berechtigt zu sein, als wohl bei diesen Körpern eine Tautomerie nach beiden Formeln angenommen werden muss.

7) Baumann u. Tiemann, Ber. 12 p. 1192; 13 p. 415 — *8*) Suida, Ber. 11 p. 584 — *9*) Baeyer u. Knop, Annal. 140 p. 29 — *10*) Erdmann, Journ. pr. Ch. 24 p. 11 — *11*) Baeyer, Ber. 11 p. 1228; 13 p. 2254 — *12*) Friedländer u. Ostermaier, Ber. 14 p. 1916 — *12a*) Baeyer, Ber. 14 p. 1741.

Indoxylsäure,

$$C_6H_4 \begin{matrix} C(OH) \\ NH \end{matrix} C - COOH.$$

Die Carbonsäure des Indoxyls entsteht in Gestalt ihres Aethyläthers durch Reduktion des o Nitrophenylpropiolsäureesters mit Schwefelammonium (*12a*). Durch Verseifen mit Alkali erhält man daraus die Säure. In Wasser schwer löslicher krystallinischer Niederschlag, zerfällt beim Erhitzen in Indoxyl und Kohlensäure. Durch Oxydationsmittel geht sie in Indigblau, durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Indigblausulfosäure über.

Oxindol (*9*),

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \\ NH \end{matrix} CO.$$

Inneres Anhydrid (Lactam) der o Amidophenylessigsäure (*4a*) ist mit Indoxyl isomer. Entsteht durch Reduktion der o Nitrophenylessigsäure mit Zinnchlorür, sowie des Isatins mit Natriumamalgam (*9*), sowie der Acetyl-o Amidomandelsäure mit Jodwasserstoffsäure (*8*). Farblose, bei 120° schmelzende Nadeln. Besitzt sowohl basische als saure Eigenschaften. Bei Einwirkung von salpetriger Säure geht es in Isatoxim (*13*) über.

Dioxindol,

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH(OH) \\ NH \end{matrix} CO.$$

Inneres Anhydrid der o Amidomandelsäure. Entsteht als erstes Produkt durch Reduktion des Isatins mit Zinkstaub (*9*). Farblose, bei 180° schmelzende Prismen. Bei stärkerem Erhitzen giebt es Anilin. Oxydirt sich in wässeriger Lösung zu Isatid und schliesslich zu Isatin. Reduktionsmittel führen es in Oxindol über. Zweibasische Säure mit gleichzeitig schwach basischem Charakter. Das Acetylderivat geht bei der Einwirkung von Barytwasser in Acetylamidomandelsäure über. Bildet mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung.

---

13) Baeyer u. Comstock, Ber. 16 p. 1704.

Isatin,

$$C_6H_4{<}{CO \atop N}{>}COH.$$

Inneres Anhydrid (Lactim) der oAmidophenylglyoxylsäure:

$$C_6H_4{<}{CO - COOH \atop NH_2}.$$

Das Isatin entsteht durch Oxydation von Indigblau mit Salpetersäure oder Chromsäure (*10*). Ferner durch Oxydation des Amidooxindols (*11*) und des Carbostyrils (*12*), sowie durch Kochen der oNitrophenylpropiolsäure (*11*) mit Kalilauge. Weitere Bildungen siehe unten bei Synthesen des Indigblaus Seite 315.

Das Isatin bildet gelbrothe, bei 200° schmelzende Prismen, löst sich wenig in Wasser, reichlich in Alkohol und Aether. Es besitzt die Eigenschaften einer schwachen einbasischen Säure. Andererseits verbindet es sich analog den Ketonen und Aldehyden mit Alkalibisulfiten.

Durch verdünnte Salpetersäure wird es in Nitrosalicylsäure übergeführt. Beim Schmelzen mit Kali liefert es Anilin. Durch Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung wird es in Anthranilcarbonsäure:

$$C_6H_4{<}{CO \atop N - COOH}$$

(Kolbe's Isatosäure) übergeführt. Phosphorpentachlorid verwandelt es in Isatinchlorid:

$$C_6H_4{<}{CO - CCl \atop N}.$$

Das Isatin condensirt sich mit Thiophen zu einem blauen Farbstoff (Indophenin). Durch Reduktion mit Schwefelammonium geht das Isatin in Isatid, $C_{16}H_{12}N_2O_4$ (*10*), über. Zinkstaub in essigsaurer Lösung bildet Hydroisatin. Durch energischere Reduktionsmittel entsteht Dioxy- und Oxyindol. Durch Chlor und Brom wird es in die entsprechenden Chlor- und Bromderivate umgewandelt. Essigsäureanhydrid bildet Acetylisatin (*8*) (vermuthlich das Acetylderivat des Pseudoisatins). Isatinchlorid wird durch Reduktion in Indigblau verwandelt. Daneben entsteht zuweilen Indigpurpurin (*14a*).

14) Claisen u. Shadwell, Ber. 12 p. 350 — *14a*) Baeyer, Ber. 12 p. 456; Baeyer u. Lazarus, Ber. 18 p. 2637.

Mit Alkoholradikalen bildet es Ester. Der Methyläther des Isatins verwandelt sich leicht in ein Condensationsprodukt, das Methylisatid: $C_{17}H_{12}N_2O_4$. Mit Hydroxylamin vereinigt sich das Isatin zu einem Oxim $C_8H_6N_2O_2$, welches sich als identisch mit dem Nitrosooxindol von Baeyer und Knop (*9*) erwiesen hat (*13*).

Pseudoisatin: siehe Constitution der Indigogruppe.

Mit Kohlenwasserstoffen (*14a*) vermag das Isatin Condensationsprodukte zu bilden. Dieselben entstehen, indem ein Sauerstoff des Isatins durch zwei einwerthige Kohlenwasserstoffreste ersetzt wird. Ihrem Verhalten nach scheinen sie Derivate des Pseudoisatins zu sein, so dass dem Toluolderivat die Formel:

$$\begin{array}{c} (C_7H_7)_2 \\ \| \\ C_6H_4 - C - CO \\ \diagdown NH \diagup \end{array}$$

zukommen dürfte. Mit Phenolen und tertiären Basen entstehen ebenfalls Condensationsprodukte. Diese liefern bei der Oxydation Farbstoffe, welche vermuthlich den Triphenylmethanfarbstoffen zuzuzählen sind.

Dem durch Condensation des Isatins mit Thiophen entstehenden Indophenin kommt die Formel $C_{12}H_7NOS$ zu.

Isatinsäure,

$$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup COCOOH \\ \diagdown NH_2 \end{array}.$$

(o Amidophenylglyoxylsäure, o Amidobenzoylameisensäure.)

Beim Erwärmen des Isatins mit starker Alkalilauge entstehen die Salze der Isatinsäure.

Letztere kann durch Zerlegen des isatinsauren Bleis mit Schwefelwasserstoff dargestellt werden. Synthetisch erhält man sie durch Reduktion der o Nitrophenylglyoxylsäure mit Natronlauge und Eisenvitriol (*14*). Die Säure ist nur in Form ihrer Salze beständig und zerfällt schon beim Kochen ihrer Lösung in Isatin und Wasser.

Acetylisatinsäure erhält man durch Behandeln von Acetylisatin mit kalter Alkalilauge (*8*).

Isatogensäureester (*12 a*, *15*),

$$C_6H_4 \genfrac{}{}{0pt}{}{CO - C.COO.C_2H_5}{N - O}$$

Mit dem o Nitrophenylpropiolsäureester isomer, entsteht er aus diesem durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure. Gelbe, bei 115⁰ schmelzende Nadeln.

Diisatogen (*15*),

$$C_6H_4 \genfrac{}{}{0pt}{}{CO - C - C - CO}{N - O \quad O - N} C_6H_4.$$

Entsteht durch Behandeln von Dinitrodiphenyldiacetylen mit concentrirter Schwefelsäure.

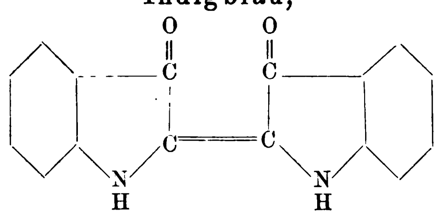
Rothe, nur in Chloroform, Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure lösliche Nadeln. Geht durch Reduktionsmittel leicht in Indigblau über.

Indoxanthinsäureäther (*17*).

$$C_6H_4 \genfrac{}{}{0pt}{}{COC(OH)CO_2C_2H_5.}{NH.}$$

Entsteht durch Oxydation des Indoxylsäureäthers mit Eisenchlorid. Strohgelbe, bei 107⁰ schmelzende Nadeln, wird durch Alkalien in Anthranilsäure übergeführt. Bildet mit salpetriger Säure ein Nitrosamin. Durch Reduktion wird er in Indoxylsäureäther zurückverwandelt.

Indigblau,



Von allen sich vom Indol ableitenden Körpern ist das Indigblau für die Farbstoffindustrie nicht nur der wichtigste, sondern sogar der einzig wichtige.

15) Baeyer, Ber. 15 p. 775 — 16) Baeyer, Ber. 15 p. 50 — 17) Baeyer, Ber. 15 p. 775.

Das Indigblau kommt in Form eines eigenthümlichen Glucosids, des Indicans, in verschiedenen Pflanzen vor. (Indigofera tinctoria, I. Anil, Polygonum tinctorium, Isatis tinctoria.) Nach Schunck (*18*) besitzt das in Isatis tinctoria enthaltene Indican die Zusammensetzung $C_{26}H_{31}NO_{17}$ und spaltet sich nach dem Schema:

$$2\,C_{26}H_{31}NO_{17} + 4\,H_2O = \underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + \underset{\text{Indiglucin.}}{6\,C_6H_{10}O_6}$$

Ob das Indican aller erwähnten Pflanzen identisch ist, muss vorläufig unentschieden bleiben. Man gewinnt namentlich aus den Indigoferaarten den rohen Indigo, indem man den wässerigen Auszug des Krautes einer Gährung unterwirft. Das Indigblau wird dabei, vermuthlich durch den gleichzeitig gebildeten Zucker, in sein lösliches Reduktionsprodukt, das Indigweiss, übergeführt und scheidet sich durch spätere Oxydation an der Luft, gemengt mit verschiedenen Verunreinigungen, aus. Das so erhaltene Rohprodukt ist das unter dem Namen Indigo bekannte und geschätzte Farbmaterial.

Der Gehalt des Indigos an Indigblau ist sehr verschieden und schwankt zwischen 20 und 90 Procent. Ausser diesem enthält er einige meist noch wenig untersuchte Substanzen: Indigroth, Indigbraun, Indiggelb und Indigleim.

Das Indigblau kommt ferner zuweilen im Harn vor. (Die synthetische Darstellung siehe weiter unten.)

Aus dem Indigo erhält man das Indigblau am leichtesten durch Ueberführung in das lösliche Reduktionsprodukt und Oxydation der Lösung des letzteren an der Luft (*19*) (Indigküpe). Es lässt sich daraus ferner durch Ausziehen mit Anilin oder Chloroform und Krystallisation aus diesen Lösungsmitteln im reinen Zustande gewinnen. Das Indigblau bildet je nach der Darstellung kupferschimmernde Krystalle oder ein dunkelblaues Pulver. Es ist nicht schmelzbar und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unter theilweiser Zersetzung in Form von kupferglänzenden Nadeln. Der dabei entstehende Dampf besitzt eine purpurrothe Farbe.

Das Indigblau ist in den meisten indifferenten Lösungsmitteln unlöslich. Es löst sich in Anilin, Chloroform, Nitrobenzol, Phenol,

---

18) Schunck, Phil. Magazin (4) 10 73. 15 29. 117 283; Jahresber. 1855 p. 660, 1858 p. 465 — *19*) Fritzsche, Ann. 44 p. 290.

sowie in Paraffin, Petroleum und einigen fetten Oelen. Nicht alle diese Lösungen zeigen dieselbe Färbung. Während z. B. Chloroform- und Anilinlösung indigblau gefärbt sind, besitzt die Paraffinlösung die purpurrothe Farbe des Indigdampfes, ein Verhalten, welches gewissermaassen an dasjenige des Jods erinnert.

Die Zusammensetzung des Indigblaus entspricht der einfachsten Formel C_8H_5NO. Die Dampfdichtebestimmung hat jedoch gelehrt, dass ihm das doppelte Molekül, $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (*20*), zukommt.

Das Indigblau wird von concentrirter Schwefelsäure zunächst unverändert mit grüner Farbe gelöst. Beim Erhitzen färbt sich die Lösung unter Bildung von Sulfosäuren blau (siehe unten).

Bei trockner Destillation liefert es Anilin, beim Schmelzen mit Kali neben diesem Anthranilsäure und Salicylsäure (*10*).

Oxydationsmittel führen es in Isatin über (*10*). Durch Einwirkung von Chlor entstehen zunächst Chlorderivate des Isatins, schliesslich gechlorte Phenole und Chloranil (*10*). Brom wirkt in ähnlicher Weise.

In heisser concentrirter Kalilauge löst sich das Indigblau mit orangegelber Farbe. Vermuthlich wird dabei Indigweiss und Isatinsäure gebildet.

Durch alkalische Reduktionsmittel geht das Indigblau in das um zwei Wasserstoffatome reichere Indigweiss über, welches phenolartige Eigenschaften besitzt und in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt.

An der Luft oxydirt sich die Indigweisslösung fast augenblicklich unter Abscheidung von unlöslichem Indigblau.

Dieses Verhalten findet einerseits in der Färberei (siehe unten) eine wichtige Verwendung, andererseits dient es, wie oben erwähnt, dazu, den Farbstoff aus dem Rohmaterial zu isoliren.

Als Reduktionsmittel werden Eisenoxydul, arsenige Säure, Zinnoxydul, hydroschweflige Säure, Zinkstaub und Traubenzucker in Anwendung gebracht.

Dibenzoylindigo (*25*), $C_{16}H_8N_2O_2(C_7H_5O)_2$. Entsteht durch Erhitzen von Indigblau mit Benzoylchlorid.

20) Sommaruga, Ann. 195 p. 305 — *21*) Erdmann, Journ. pr. 24 p. 11 — *22*) Liebermann, Ber. 14 p. 413 — *23*) Liebermann, Ber. 21 p. 442 — *24*) Baeyer, Ber. 14 p. 1741 — *25*) Schwarz, Jahresber. 1863 p. 557.

Diacetylindigblau entsteht durch Oxydation von Diacetylindigweiss. Es löst sich mit rother Farbe in Benzol. Durch Alkalien wird es zu Indigblau verseift.

Chlor- und Bromderivate (*26*) des Indigblaus sind aus den entsprechenden Derivaten des Isatins, sowie des o Nitrobenzaldehyds dargestellt worden.

Ebenso lässt sich aus Dinitroisatin (*26*) Dinitro- und Diamidoindigo gewinnen. (Vergl. Synthesen des Indigblaus w. u.)

Indigweiss, $C_{16}H_{12}N_2O_2$.

Das durch Reduktion aus dem Indigblau (s. oben) entstehende Indigweiss ist um zwei Wasserstoffatome reicher als dieses. Während das Indigblau weder sauer noch basisch ist, besitzt das Indigweiss, den Phenolen analog, einen schwachen Säurecharakter. Es ist löslich in Alkalien und wird daraus durch Säuren abgeschieden. Indigblau geht deshalb bei der Behandlung mit alkalischen Reduktionsmitteln in Lösung. Aus dieser kann durch Kohlensäure das Indigweiss in Form eines seideglänzenden grauweissen Niederschlags gefällt werden (*28*). Es lässt sich nur in einer Kohlensäure- oder Wasserstoffatmosphäre trocknen und aufbewahren. An der Luft oxydirt es sich schnell zu Indigblau. Das Verhalten des Indigweiss lässt darauf schliessen, dass hier die Carbonylsauerstoffe in Hydroxyl verwandelt sind. Aus den Derivaten des Indigblaus (Sulfosäuren etc.) erhält man substituirtes Indigweiss.

Durch Reduktion von Indigblau mit Zinkstaub bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid entsteht Diacetylindigweiss, welches durch Oxydation in Diacetylindigblau übergeht. Dieses liefert bei weiterer reducirender Acetylirung Tetracetylindigweiss (*22*, *23*).

Indigblausulfosäuren: Monosulfosäure (*27*). $C_{16}H_9N_2O_2SO_3H$.

(Phönicinschwefelsäure, Purpurschwefelsäure.) Entsteht durch Erhitzen des Indigos mit Schwefelsäurehydrat. Purpurrothe Flocken. In reinem Wasser mit blauer Farbe löslich. Unlöslich in verdünnter Schwefelsäure. Die Salze sind wenig löslich in Wasser, unlöslich in Salzlösungen.

---

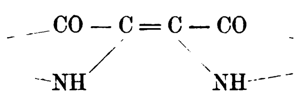
26) Baeyer, Ber. 12 p. 1315 — *27*) Crum, Berzelius' Jahresber. 4 p. 189; Berzelius, Berz. Jahresber. 4 p. 190 — *28*) Dumas, Annal. 48 p. 257.

Disulfosäure (27). $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$.

Entsteht bei der Behandlung von Indigo mit rauchender Schwefelsäure. Amorphe, in Wasser lösliche blaue Masse. Die Salze sind in Wasser leicht mit blauer Farbe löslich, werden aus der Lösung jedoch durch Salze vollständig gefällt. Das Natronsalz findet unter dem Namen „Indigocarmin“ bedeutende technische Verwendung und kommt in Teigform in den Handel. Die Indigblaudisulfosäure fixirt sich nach Art der Säurefarbstoffe auf der thierischen Faser, und der Indigcarmin findet namentlich in der Wollfärberei eine ausgedehnte Verwendung.

Verwendung des Indigos in der Färberei.

Das Indigblau verdankt seine Farbeigenschaften jedenfalls dem Chromophor:



welches mit den Benzolresten zwei geschlossene Ringe bildet. Da es jedoch keine salzbildende Gruppe enthält, ist es kein eigentlicher Farbstoff und besitzt schon wegen seiner Unlöslichkeit keine Verwandtschaft zur Faser. Diese wird durch eingeführte Sulfogruppen vermittelt, und der Indigo erhält dadurch den Charakter eines Säurefarbstoffes. Die Hauptanwendung des Indigos basirt jedoch auf seiner Ueberführbarkeit in das alkalilösliche Indigweiss. Die Küpenfärberei, wie man das auf diesem Process beruhende Färbeverfahren nennt, ist schon seit ältesten Zeiten bekannt, und es sind wohl schon die meisten in alkalischer Lösung wirksamen Reduktionsmittel zur Darstellung der Indigküpe angewandt worden. Man benutzt in der Technik: Ferrosulfat, Zinnchlorür, Traubenzucker, arsenige Säure, Zinkstaub und Natriumhydrosulfit.

Diese Ingredienzien werden unter Zusatz von Kalk- oder Sodalösung mit dem möglichst fein zertheilten Indigo in Wasser suspendirt, wobei natürlich Eisenvitriol und Zinnchlorür in die entsprechenden Metallhydroxyde umgewandelt werden. Das Indigblau verwandelt sich nach einiger Zeit in Indigweiss, welches in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt. Die Indigküpe wird sowohl zum Färben der Baumwolle als auch der Wolle benutzt.

Die Wolle sowohl als die Baumwolle scheinen eine gewisse Verwandschaft zum Indigweiss zu besitzen und dieses aus der Lösung anzuziehen. In allen Fällen wird durch Oxydation an der Luft das Indigweiss in Indigblau übergeführt. Für den Kattundruck ist der Indigo im Allgemeinen weniger verwendbar. Bis vor Kurzem hat man Kattune stets in der Indigküpe gefärbt und den Farbstoff durch Bedrucken mit Aetzmitteln (Enlevage) von denjenigen Stellen entfernt, welche weiss bleiben sollten, oder Letztere auch wohl vor dem Anziehen der Küpe durch Reservagen geschützt. Erst neuerdings hat sich ein wirkliches Druckverfahren für Indigblau Eingang verschafft.

Man druckt auf die mit einer Traubenzuckerlösung getränkten Kattune Indigo auf, welcher vorher mit concentrirter Natronlauge angeschlemmt wurde. Bei dem darauf folgenden Dämpfen wird Indigweiss gebildet, welches in die Faser eindringt und durch Oxydation an der Luft schliesslich in festhaftendes Indigblau übergeht.

Auf die Schwierigkeiten, welche der Verwendung des Indigblaus beim Kattundruck entgegenstanden, hatte die künstliche Darstellung desselben hauptsächlich ihre Hoffnung gesetzt. Wird o Nitrophenylpropiolsäure mit Traubenzucker, oder besser mit xanthogensauren Salzen und Alkali gemischt und aufgedruckt, so entwickelt sich beim Trocknen und nachherigen Dämpfen Indigblau auf der Faser.

Die Orthonitrophenylpropiolsäure hat aber auch in dieser Richtung dem natürlichen Indigo keine bedeutende Concurrenz gemacht.

Neuerdings hat zur Erzeugung von Indigo auf der Faser, unter dem Namen Indigosalz, die Bisulfitverbindung des Orthonitrophenylmilchsäure-Methylketons (aus o Nitrobenzaldehyd und Aceton dargestellt, s. w. unten), wie es scheint mit einigem Erfolg, Verwendung gefunden. Dieser Körper geht aufgedruckt durch Alkalipassage in Indigblau über.

Indigocarmin wird fast ausschliesslich in der Wollenfärberei angewandt. Die Wolle wird meist mit Alaun angebeizt und im schwefelsauren Bade ausgefärbt.

Die erhaltene Färbung ist schöner, aber weniger echt als die in der Küpe erhaltene, und wird hauptsächlich als Grund für Mischfarben benutzt.

Synthesen des Indigblaus.

Nachdem v. Baeyer und Knop (*9*) 1865—1866 das Indigblau successive in Dioxyindol, Oxyindol und Indol übergeführt hatten, gelang es Baeyer und Emmerling (*3*) 1869, das Indol synthetisch durch Schmelzen der Nitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeile darzustellen. Sie wandten damals ein Gemenge von Ortho- und Paranitrozimmtsäure an, ohne zu wissen, dass es nur die Orthosäure ist, welche Indol liefert (*38*). 1870 beobachteten dieselben Chemiker die Rückbildung von Indigblau bei der Behandlung von Isatin mit einem Gemisch von Phosphortrichlorid und Acetylchlorid.

In demselben Jahre erhielten Engler (*39*) und Emmerling durch Erhitzen von nitrirtem Acetophenon mit Natronkalk und Zinkstaub kleine Mengen von Indigblau, konnten jedoch später die Bedingungen, unter denen sie den Farbstoff erhalten hatten, nicht wiederfinden.

Die erste sichere künstliche Darstellung des Indigblaus rührt von Nencki her. Derselbe erhielt es durch Oxydation von Indol mit Ozon (*40*). Indol hatte er schon früher aus Eiweisskörpern mit Hilfe des Pankreasferments dargestellt (*2*, *40*).

1877 erhielten Baeyer und Caro (*45*) das Indol beim Durchleiten verschiedener aromatischer Amine, namentlich von Methylorthotoluidin, durch glühende Röhren.

1878 wurde durch die Arbeiten von Baeyer (*4 a*) und Suida (*8*) das Oxindol als inneres Anhydrid der oAmidophenylessigsäure erkannt und aus letzterer synthetisch dargestellt.

29) Loew, Ber. 18 p. 970 — *30*) D. R. P. 32238 v. 28. März 1884 — *31*) Baeyer, Ber. 12 p. 456 — *32*) Baeyer u. Emmerling, Ber. 3 p. 514 — *33*) Baeyer, Ber. 14 p. 1741 — *34*) Forrer, Ber. 17 p. 975 — *35*) Baeyer u. Emmerling, Ber. 2 p. 680 — *36*) Claisen u. Comstock, Ber. 16 p. 1704 — *37*) Schunck, Mem. of. Manchest. phil. 14 p. 185; Ber. 16 p. 1220 — *38*) Baeyer u. Emmerling, Ber. 3 p. 514 — *39*) Engler u. Emmerling, Ber. 3 p. 885 — *40*) Nencki, Ber. 8 p. 727; 7 p. 1593; 9 p. 299 — *41*) Nencki, Ber. 7 p. 1593; 8 p. 336 — *42*) Engler u. Jänecke, Ber. 9 p. 1411 — *43*) Nencki, Journ. f. pr. Ch. (2) 17 p. 98 — *44*) Baeyer u. Emmerling, Ber. 2 p. 680 — *45*) Baeyer u. Caro, Ber. 10 p. 692 u. 1262.

Noch in demselben Jahre erhielt Baeyer (*4a, 8*) aus dem Oxindol das Isatin. Aus der Nitrosoverbindung des Oxindols lässt sich durch Reduktion die Amidoverbindung darstellen, welche durch Oxydationsmittel oder durch salpetrige Säure in Isatin übergeführt wird.

Da das Isatin schon früher in Indigblau übergeführt worden war, ist mit der Bildung des ersteren aus o Amidophenylessigsäure eine neue Indigosynthese vervollständigt. Gleichzeitig verbesserte Baeyer (*11*) das Umwandlungsverfahren des Isatins in Indigblau dadurch, dass er das erstere zunächst durch Phosphorchlorid in Isatinchlorid überführte, welch letzteres bei der Reduktion Indigblau giebt. Daneben entsteht gleichzeitig Indigpurpurin.

1879 stellten Claisen (*14*) und Shadwell das Isatin künstlich dar. Aus Orthonitrobenzoylchlorid und Cyansilber erhielten sie o Nitrobenzoylcyanid, welches beim Verseifen mit Salzsäure und nachfolgender Behandlung mit Alkali in o Nitrophenylglyoxylsäure übergeführt wird.

Reducirt man letztere in alkalischer Lösung, so wird ein Salz der Isatinsänre (o Amidophenylglyoxylsäure) gebildet, aus welchem durch Säuren das Isatin abgeschieden werden kann. Diese Thatsache repräsentirt eine weitere Synthese des Indigos.

1880 gelang es Baeyer (*11, 53*), das Indigblau auf verschiedenen Wegen aus der Zimmtsäure zu erhalten.

I. o Nitrozimmtsäure (*53, •55*),

$$C_6H_4 \begin{cases} \overset{1}{C}H = CH - COOH, \\ \overset{2}{N}O_2 \end{cases}$$

vereinigt sich mit Brom zu o Nitrodibromhydrozimmtsäure:

$$C_6H_4 \begin{cases} CHBr - CHBr\,COOH \\ NO_2 \end{cases} .$$

46) Baeyer u. Knop, Annal. 140 p. 29 — *47*) Suida, Ber. 11 p. 584 — *48*) Erdmann, Journ. f. pr. Ch. 24 p. 11; Laurent, ibid. 25 p. 434 — *49*) Baeyer, Ber. 11 p. 1228 — *50*) Friedländer u. Ostermaier, Ber. 14 p. 1921 — *51*) Baeyer, Ber. 13 p. 2259 — *52*) Nencki, Ber. 17, p. 1598, ibid. 8 p. 336 — *53*) D. R. P. 11 857 v. 19. März 1880; Friedl. I p. 127 — *54*) Glaser, Annal. 143 p. 325; 147 p. 78; 154 p. 137 — *55*) D. R. P. 19 266 v. 23. Dec. 1881; Friedl. p. 136; D. R. P. 19 768 v. 24. Febr. 1882: Friedl. p. 140.

Durch vorsichtige Behandlung mit Alkalien geht letztere unter Abspaltung von 2 Mol. HBr in die ungesättigte o Nitrophenylpropiolsäure:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C \equiv C - COOH \\ \diagdown NO_2 \end{matrix}$$

über. (Vergl. (*54*).)

o Nitrophenylpropiolsäure geht beim Kochen mit Alkalilauge unter Abspaltung von CO_2 in Isatin, durch alkalische Reduktionsmittel (wie alkalische Traubenzuckerlösung, xanthogensaure Salze) in Indigblau über.

II. Behandelt (*53*) man o Nitrozimmtsäure in alkalischer Lösung mit Chlor, so entsteht o Nitrophenylchlormilchsäure:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH = CHCOOH \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} + HClO = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH . OH - CHClCOOH. \\ \diagdown NO_2 \end{matrix}$$

Letztere geht durch Behandlung mit Alkalien in o Nitrophenyloxyacrylsäure:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \overset{O}{CH - CH}\,CO\,OH \\ \diagdown NO_2 \end{matrix}$$

über.

Diese Säure zersetzt sich beim Erhitzen, für sich, sowie in Phenol oder Eisessig gelöst, unter Bildung von Indigblau.

III. Die o Nitrophenylpropiolsäure (*54*) wird durch Kochen mit Wasser in o Nitrophenylacetylen:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C \equiv CH \\ \diagdown NO_2 \end{matrix}$$

übergeführt.

Die Kupferverbindung des letzteren lässt sich durch Oxydation mit Ferricyankalium in Dinitrodiphenyldiacetylen:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C \equiv C - C \equiv C \diagdown \\ \diagdown NO_2 \qquad\quad NO_2 \diagup \end{matrix} C_6H_4$$

umwandeln.

Durch rauchende Schwefelsäure geht letzteres in das isomere Diisatogen über, welches bei der Reduktion Indigblau liefert (*54*).

IV. 1882 erfolgte die Darstellung des Indigblaus aus dem o Nitrobenzaldehyd (*56, 57, 58*).

---

56) Baeyer u. Drewsen, Ber. 15, p. 2856 — *57*) Baeyer u. Drewsen, Ber. 16 p. 2205 — *58*) D. R. P. 20255 v. 24. März 1882; Friedl. p. **141**.

Löst man o Nitrobenzaldehyd in viel Aceton und fügt überschüssige verdünnte Natronlauge hinzu, so scheidet sich nach einigem Stehen reichlich Indigblau ab. Das Aceton kann auch durch Acetaldehyd oder Brenztraubensäure ersetzt werden.

Baeyer (*56*) hat die hier stattfindenden Reaktionen näher studirt. Bei der Einwirkung von Aceton auf o Nitrobenzaldehyd entsteht zunächst ein Zwischenprodukt von der Zusammensetzung: $C_{10} H_{11} NO_4$ (o Nitrophenylmilchsäuremethylketon). Dieser Körper wird bei der Einwirkung von Alkalien nach der Gleichung:

$$2 C_{10} H_{11} NO_4 + 2 H_2 O = C_{16} H_{10} N_2 O_2 + 2 C_2 H_4 O_2 + 4 H_2 O$$

in Indigblau und Essigsäure umgewandelt.

o Nitrobenzaldehyd (*57*) bildet mit Acetaldehyd zunächst den Aldehyd der o Nitrophenylmilchsäure:

$$C_6 H_4 \begin{matrix} \diagup CH (OH) CH_2 COH \\ \diagdown NO_2 \end{matrix},$$

welcher durch Behandlung mit Alkali in Indigblau und Ameisensäure übergeht.

Durch Brenztraubensäure (*56, 57*) wird der o Nitrobenzaldehyd zunächst in o Nitrocinnamylameisensäure:

$$C_6 H_4 \begin{matrix} \diagup CH = CH CO COOH \\ \diagdown NO_2 \end{matrix}$$

umgewandelt. Man erhält letztere am leichtesten durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch beider Componenten.

Unter dem Einfluss von Alkalien zerfällt die o Nitrocinnamylameisensäure in Indigblau und Oxalsäure.

Auf einem ziemlich analogen Weg stellten Meister Lucius und Brüning (*58*) Indigblau dar. Das von Claisen (*59*) durch Condensation von Benzaldehyd und Aceton erhaltene Benzylidenaceton (Cinnamylmethylketon), $C_6 H_5 CH = CH - CO CH_3$, geht beim Nitriren in ein Para- und Ortho-Mononitroderivat über. Letzteres liefert bei der Behandlung mit Alkalien Indigblau.

Aus o Nitro-m Tolualdehyd (*60*) wurde ein homologes Indigblau erhalten, aus gechlorten o Nitroaldehyden entstehen Chlorderivate des letzteren.

---

59) Claisen, Ber. 14 p. 350, 2460, 2468 — *60*) Meister Lucius und Brüning, D. R. P. v. 2. Juli 1882; Friedl. p. 142.

Ein anderes Verfahren zur Darstellung des Indigblaus nimmt das o Amidoacetophenon zum Ausgangsmaterial. Letzteres wird in die Monacetylverbindung übergeführt. Dieser Körper fixirt schon in der Kälte Brom. Löst man das entstehende Bromderivat in concentrirter Schwefelsäure, so entsteht unter Bromwasserstoffentwicklung ein krystallinischer Körper, welcher durch Einwirkung von Alkalilauge und Luft in Indigblau übergeht.

Wie aus dem o Amidoacetophenon, kann auch aus dem o Amidophenylacetylen auf einem ganz analogen Wege Indigblau erhalten werden.

Gevekoht (*62*) erhielt Indigblau durch Einwirkung von Schwefelammonium auf in der Methylgruppe gebromtes o Nitroacetophenon.

Nach Untersuchungen von Baeyer (*63*) und Bloem tritt beim Bromiren des Acetyl-o Amidoacetophenons das Brom in die Methylgruppe. Gleichzeitig im Kern gebromte Derivate erzeugen bromirtes Indigblau. Körper, bei denen das Brom nur im Benzolkern steht, sind zur Indigobildung unfähig. Bei der Ueberführung in Indigblau scheint Indoxyl als Zwischenprodukt aufzutreten.

P. Meyer (*64*) stellte im Benzolkern substituirte Isatine und aus diesen nach bekannten Methoden substituirtes Indigblau dar.

Sein Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass die Dichloressigsäure mit Monaminen mit besetzten Parastellen schliesslich substituirte Isatine bildet.

Auf p Toluidin reagirt Dichloressigsäure zunächst unter Bildung von p Methylisatin — p Toluylimid, $C_{16}H_{16}N_2O$, welches sich durch Kochen mit Säuren in Paratoluidin und Methylisatin, $C_9H_7NO_2$, spaltet.

Nach Heumann (*65*) entsteht Indigblau bei der Behandlung von Phenylglycocoll, $C_6H_5 — NH\,CH_2\,COOH$, mit schmelzendem Alkali. Ebenso reagirt die Orthocarbonsäure des Phenylglycocolls (*67*). Beim Behandeln des ersteren Körpers mit sehr

61) D. R. P. 21592 v. 12. Aug. 1882; Friedl. p. 138 — *62*) Gevekoht, Annal. 221 p. 330; D. R. P. 23785 v. 13. Jan. 1883; Friedl. p. 139 — *63*) Baeyer u. Bloem, Ber. 17 p. 963 — *64*) P. Meyer, Ber. 16 p. 2261; D. R. P. 25136 v. 2. März 1883; 27979 v. 22. Dec. 1883; Friedl. p. 148 u. 149 — *65*) Heumann, Ber. 23 p. 3043; D. R. P. 54626 u. 55988 — *66*) Ber. 24 p. 977 — *67*) Heumann, Ber. 23 p. 3431.

starker, rauchender Schwefelsäure wird Indigblaudisulfosäure gebildet (*68*).

Phenylglycocoll bildet sich leicht bei der Einwirkung von Anilin auf Monochloressigsäure. Letztere bildet mit Anthranilsäure (o Amidobenzoësäure) die Phenylglycocollcarbonsäure. Aus alkylirtem Phenylglycocoll entstehen Alkylderivate des Indigblaus (*66*). In der Alkalischmelze scheint das Phenylglycocoll zunächst in Indoxyl, seine Carbonsäure in Indoxylcarbonsäure überzugehen, welche sich beide in alkalischer Lösung an der Luft zu Indigblau oxydiren. Leider ist die aus Phenylglycocoll erhaltene Ausbeute wenig befriedigend.

Flimm erhielt Indigblau durch Schmelzen von Bromacetanilid mit Alkalihydrat (*69*).

Nach Blank (*69 a*) geht Anilidomalonsäureester (aus Chlormalonsäureester und Anilin) beim Erhitzen in Indoxylsäureester über, welcher sich durch Verseifung leicht in Indigblau überführen lässt. Letzteres entsteht auch nach Vorländer (*69 b*) beim Schmelzen von Dianilidobernsteinsäure mit Alkali.

In der letzten Auflage dieses Buches mussten wir noch gestehen, dass die zahlreichen Synthesen des Indigblaus bis dahin immer nur ein theoretisches Interesse beanspruchen konnten. Abgesehen von den kleinen Quantitäten, welche im Druck direkt auf der Faser erzeugt wurden, konnte damals an eine Concurrenz des künstlichen Indigo mit dem natürlichen nicht gedacht werden, weil ersterer noch immer zu theuer zu stehen kam.

Die Verhältnisse liegen hier viel ungünstiger, als es seiner Zeit beim künstlichen Alizarin, dem Krapp gegenüber, der Fall war. Während zu damaliger Zeit das Alizarin des Krapps etwa 80—100 Mark gekostet haben mochte, konnte man den Preis des Indigblaus im natürlichen Indigo auf höchstens 18—20 Mark veranschlagen. Die Darstellung des Alizarins aus Anthracen aber ist ein viel einfacherer und glatterer Process, als es bei einer der oben erwähnten Indigosynthesen der Fall zu sein scheint. Auch die Methode von Heumann, welche wegen ihrer Einfachheit zu grossen Hoffnungen berechtigte, schien diese nicht zu erfüllen.

---

68) Heymann, Ber. 24 p. 1476 u. 3066 — *69*) Flimm, Ber. 23 p. 57 — *69a*) Blank, Ber. 31 p. 1812 — *69b*) Vorländer, Ber. 27 p. 1604.

Beim Verschmelzen von Phenylglycocoll mit Alkali ist die erhaltene Ausbeute eine sehr geringe, der Benutzung der Phenylglycocollcarbonsäure standen aber lange die Schwierigkeiten entgegen, welche mit der Beschaffung dieser Säure verbunden sind. Der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen kommt das Verdienst zu, diese Schwierigkeiten überwunden und zum ersten Mal in concurrenzfähiger Weise Indigblau technisch dargestellt zu haben. Es ist von der Heumann'schen Entdeckung bis zu diesem Zeitpunkt fast ein Jahrzehnt verstrichen und der Entdecker hat die praktische Ausführung seiner Methode nicht mehr erlebt.

Hauptsächlich waren es zwei weitere Entdeckungen, welche das Heumann'sche Verfahren aus Phenylglycocollcarbonsäure lebensfähig machten: Die Auffindung einer Methode zur Darstellung von o Amidobenzoësäure durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Alkali auf Phtalimid (Hoogewerf) und die Darstellung von Phtalsäure durch Behandlung von Naphtalin mit concentrirter Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilbersulfat.

Jetzt ist der Process der Indigosynthese folgender:

I. Naphtalin wird mit Schwefelsäure und Quecksilber zu Phtalsäureanhydrid oxydirt und dieser durch Einwirkung von Ammoniak in Phtalimid umgewandelt.

II. Phtalimid wird durch Behandlung mit unterchlorigsaurem Alkali in Anthranilsäure (o Amidobenzoësäure) übergeführt.

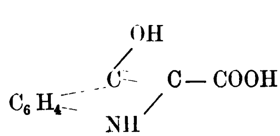
III. Anthranilsäure wird mit Monochloressigsäure zu Phenylglycocoll-Orthocarbonsäure

—COOH

—NH — CH_2 COOH

condensirt.

IV. Phenylglycocollcarbonsäure liefert beim Schmelzen mit Alkali zunächst Indoxylsäure:



Dieselbe geht leicht in Indoxyl und dieses durch alkalische Oxydation in Indigblau über.

Das Baeyer'sche o Nitrobenzaldehydverfahren, dessen Ausführung bisher ebenfalls an der schwierigen Beschaffung des Ausgangsmaterials scheiterte, ist von den Höchster Farbwerken neuerdings aufgenommen, nachdem diese Schwierigkeiten in befriedigender Weise gelöst zu sein scheinen.

o Nitrobenzaldehyd wird nach einem von Homolka aufgefundenen Verfahren in folgender Weise hergestellt:

o Nitrobenzylchlorid wird mit Anilin zu o Nitrobenzylanilin condensirt. Durch Oxydation geht dasselbe in o Nitrobenzylidenanilin

$$NO_2C_6H_3-\overset{H}{C}=N-C_6H_5$$

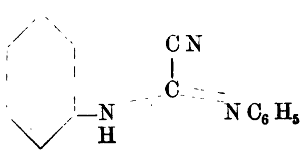
über, welches durch Alkalien in Orthonitrobenzaldehyd und Anilin gespalten wird.

Eine weitere sehr originelle Indigosynthese, welche sich vielleicht als technisch erfolgreich erweisen dürfte, ist von T. Sandmeyer in der Fabrik von Geigy & Co. in Basel ausgeführt worden.

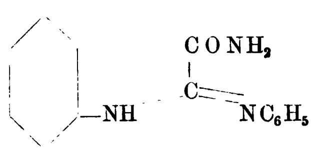
Das Verfahren geht vom Thiocarbanilid

$$\left(\text{Diphenylthioharnstoff}\ \begin{matrix}C_6H_5NH \\ C_6H_5NH\end{matrix}\!\!>CS\right)$$

aus, welches leicht durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Anilin entsteht. Das Thiocarbanilid wird durch combinirte Einwirkung von Cyankalium und Bleicarbonat in das schon früher von Laubenheimer (Ber. 13, 2155) beschriebene Hydrocyancarbodiphenylimid, welches zu dem betreffenden Amid verseift wird:

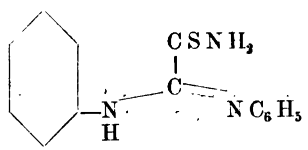


Hydrocyan-Carbodiphenylimid

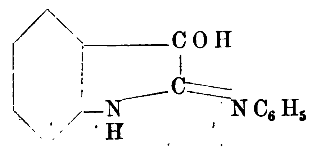


Amid

Durch Einwirkung von Schwefelammonium geht dieses (oder auch direkt das Laubenheimer'sche Cyanid) in das Thioamid über, welches durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in α Isatinanilid umgewandelt wird:



Thioamid



Isatinanilid

Letzteres wird durch Reduktion mit Schwefelammonium in Indigblau und Anilin übergeführt.

Der Umstand, dass die Jahresproduktion des natürlichen Indigo nach einer ungefähren Schätzung 8 000 000 Kilo beträgt, wovon etwa die Hälfte auf reines Indigblau angerechnet werden kann, schliesst wohl ein rasches Verdrängen des Naturproduktes durch das Kunstprodukt aus. Immerhin aber dürfte dieses nur eine Frage der Zeit sein, und da scheint es wichtig, dass hier verschiedene Methoden mit einander concurriren können, von welchen sich jede eines anderen Rohmaterials bedient. So benutzt die Heumann'sche Methode das Naphtalin, die Benzaldehydmethode das Toluol und die Sandmeyer'sche Methode das Benzol als Ausgangsmaterial.

Einem von Dr. Brunck, dem Direktor der Badischen Anilin- und Sodafabrik, in der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage entnehmen wir, dass die von dieser Fabrik im Jahre 1900 producirte Indigomenge etwa dem Wachsthum einer Fläche von 100 000 Hectaren gleichkommt. Nach Rawson (*70a*) producirt in Indien jedes Hectar Land durchschnittlich 18 Kilo Indigo, und es würde daher, wenn man den Gehalt des natürlichen Indigos an Indigblau zu 60 % annimmt, die obige Fabrikationsmenge rund eine Million Kilo betragen.

Constitution der Indiggruppe.

Für das Indol stellte Baeyer auf Grund seiner Synthese aus o Nitrozimmtsäure die Formel:

$$H_4C_6 \begin{matrix} CH = CH \\ NH \end{matrix}$$

auf, welche auch heute noch die allgemein angenommene ist.

---

70) Kekulé, Ber. 2 p. 748 — *70a*) Rawson Journ. of Soc. of Chem. Ind. 1899 p. 467.

Bereits im Jahre 1869 (*70*) sprach Kekulé die Ansicht aus, dass Isatin ein inneres Anhydrid der Orthoamidophenylglyoxylsäure sei, und ertheilte ihm die Formel:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO - CO.\\ \diagdown NH - \diagup\end{matrix}$$

Die Auffassung der Isatinsäure als Orthoamidophenylglyoxylsäure, und des Isatins als sein inneres Anhydrid bestätigten Claisen und Shadwell (*71*) durch eine direkte Synthese desselben (s. oben). Gleichwohl deuten verschiedene von Baeyer beobachtete Thatsachen darauf hin, dass das Isatin ein Hydroxyl enthält und ihm die Constitution:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO - COH\\ \diagdown N = \end{matrix}$$

zukommt.

Das Oxindol wurde durch Baeyer's Synthese als ein inneres Anhydrid der o Amidophenylessigsäure erkannt und ihm daraufhin die Formel:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2 - CO\\ \diagdown NH - \diagup\end{matrix}$$

ertheilt.

Die Reduktion des Isatins zu Dioxindol und Oxindol lässt jedoch fast darauf schliessen, dass letzteren Körpern die nachstehenden Formeln zukommen:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH(OH)C(OH)\\ \diagdown N = \end{matrix} \qquad C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2 - C(OH)\\ \diagdown N = \end{matrix}$$

Dioxindol **Oxindol.**

Im Indoxyl kann auf Grund seiner Bildung aus der Indoxylsäure:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(OH) = CCO_2H\\ \diagdown NH - \diagup\end{matrix}$$

die Hydroxylgruppe nur an dem Kohlenstoff stehen, welcher direkt an Benzol gebunden ist. Seine Constitution entspricht der Formel:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(OH)CH.\\ \diagdown NH - \diagup\end{matrix}$$

Eine Reihe von Thatsachen liefert den Beweis, dass Isatin, Indoxylsäure und Indoxyl in je zwei tautomeren Modificationen vorkommen, von denen die eine nicht im freien Zustande, sondern

71) Claisen u. Shadwell, Ber. 12 p. 350.

nur in Form ihrer Substitutionsprodukte (z. B. Ester) existiren kann. Baeyer nennt diese Formen labile oder Pseudoformen. Er stellt für dieselben folgende Formeln auf:

$$C_6H_4\begin{matrix}-CO-COH\\ -N=\end{matrix} \qquad C_6H_4\begin{matrix}-CO-CO\\ -NH-\end{matrix}$$

Isatin — **Pseudoisatin**

$$C_6H_4\begin{matrix}C(OH)=CH\\ -NH-\end{matrix} \qquad C_6H_4\begin{matrix}-CO\,CH_2\\ -NH-\end{matrix}$$

Indoxyl — **Pseudoindoxyl**

$$C_6H_4\begin{matrix}-C(OH)=C\,COOH\\ -NH-\end{matrix} \qquad C_6H_4\begin{matrix}-CO-CH\,COOH\\ -NH-\end{matrix}$$

Indoxylsäure — **Pseudoindoxylsäure.**

Diese Pseudoformen werden stabil, wenn Wasserstoff in ihnen durch gewisse Radikale ersetzt wird, und zwar genügen für das Pseudoisatin einwerthige Gruppen, während im Pseudoindoxyl eine zweiwerthige Gruppe die beiden an einem Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoffatome vertreten muss. Man erhält auf diese Weise z. B.:

$$C_6H_4\begin{matrix}-CO-CO\\ NC_2H_5\end{matrix} \qquad C_6H_4\begin{matrix}-CO-C=CH\,C_6H_5\\ NH\end{matrix}$$

Aethylpseudoisatin — **Benzylidenpseudoindoxyl.**

Baeyer beobachtete also hier zum ersten Male die Erscheinung, welche wir heute mit dem Namen der Tautomerie bezeichnen und welche seitdem namentlich unter den Körpern von chinonähnlicher Constitution so häufig constatirt wurde.

Der im Pseudoindoxyl enthaltene zweiwerthige Rest

$$C_6H_4\begin{matrix}CO-C=\\ -NH-\end{matrix}$$

ist namentlich dadurch von Interesse, dass er nach allen bis jetzt vorliegenden Thatsachen im Indigblau enthalten sein muss. Baeyer bezeichnet diesen Rest als Indogengruppe und nennt Körper, in welchen letztere ein Sauerstoffatom vertritt, Indogenide. Das oben angeführte Benzylidenpseudoindoxyl muss z. B. als Indogenid des Bittermandelöls aufgefasst werden, man erhält es durch Erhitzen von Indoxylsäure mit Benzaldehyd unter Kohlensäureabspaltung.

Das Indigblau selbst muss als eine Verbindung zweier Indogengruppen angesehen werden, und ihm kommt daher die nachfolgende Constitution zu:

$$\begin{array}{c} C_6H_4-CO-C=C-CO-H_4C_6 \\ \quad NH \qquad\qquad\quad NH \end{array}$$

Indigblau.

Das Indigblau kann ebenso als Indogenid des Pseudoisatins:

$$\begin{array}{c} C_6H_4-CO-CO \\ NH \end{array}$$

aufgefasst werden.

Hier vertritt die Indogengruppe ein Sauerstoffatom des letzteren.

Das Indirubin repräsentirt in ähnlicher Weise das Indogenid das Isatins:

$$\begin{array}{c} C_6H_4-CO-C=C-C(OH)=N \\ \quad NH \qquad\qquad\qquad C_6H_4 \end{array}$$

Indirubin.

Letzteres entsteht durch Einwirkung von Isatin auf Indoxyl, bei welchem eine Umlagerung in Pseudoindoxyl angenommen werden muss.

Zu den erwähnten Schlüssen gelangt Baeyer hauptsächlich durch die nachfolgenden Thatsachen (*72*):

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Indoxyl entsteht ein Körper, welcher als Nitrosamin des Indoxyls:

$$\begin{array}{c} C_6H_4-COH=CH \\ NNO \end{array}$$

aufgefasst werden muss. Bei der Reduktion geht er (durch Indoxyl) in Indigblau über. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethylindoxylsäure (*73*) entsteht eine isomere Verbindung, welche den Charakter der Isonitrosoverbindungen besitzt. Dieselbe liefert bei der Reduktion und nachfolgender Oxydation Isatin.

Da bei der Bildung der Substanz aus der Aethylindoxylsäure:

$$\begin{array}{c} C_6H_4-C(OC_2H_5)=C-COOH \\ NH \end{array}$$

zwei einwerthige Gruppen von verschiedener Kohlenstoffanzahl ab-

72) Baeyer, Ber. 16 p. 2188 — *73*) Baeyer, Ber. 15 p. 782.

gespalten werden und die Isonitrosogruppe stets zweiwerthig an einem Kohlenstoff gebunden ist, wird hier eine molekulare Umlagerung wahrscheinlich.

Der Uebergang des Körpers in Isatin lässt den Körper als Pseudoisatoxim oder Isonitroso-Pseudoindoxyl:

$$C_6H_4CO - C = NOH$$
$$\diagdown NH \diagup$$

erkennen.

Diese Ansicht wird durch das Verhalten der Aethylester dieser Substanz bestätigt (*72*). Durch Aethylirung geht dieselbe zunächst in den Monoäthyläther über. Die Thatsache, dass dieser ebenfalls Isatin liefert, schliesst eine Substitution in der Imidogruppe aus. Die Beständigkeit des Körpers gegen Salzsäure lässt darauf schliessen, dass die Aethylgruppe sich nicht am Hydroxyl befindet, ebensowenig kann sie sich direkt am Kohlenstoff befinden, da der Körper alsdann kein Isatin liefern würde. Die Constitution des Körpers findet demnach in der Formel:

$$C_6H_4 - CO - C = NOC_2H_5$$
$$NH$$

ihren Ausdruck. Der Körper muss als Pseudoisatin-Aethyl-αOxim bezeichnet werden. Durch weiteres Aethyliren entsteht daraus der Diäthyläther:

$$C_6H_4 - CO - C = NOC_2H_5$$
$$NC_2H_5.$$

Derselbe liefert bei der Reduktion und nachfolgender Oxydation kein Isatin, sondern das dem Aethylisatin isomere Aethyl-Pseudoisatin:

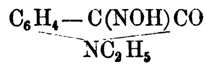
$$C_6H_4 - CO - CO$$
$$NC_2H_5$$

Vom Aethylisatin unterscheidet sich dieses durch seine schwierige Verseifbarkeit. Durch Alkalien wird es in Aethylisatinsäure:

$$C_6H_5 - COCOOH$$
$$NHC_2H_5$$

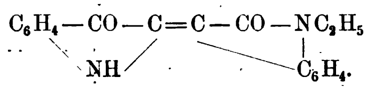
übergeführt.

Durch Hydroxylamin geht das Aethylpseudoisatin in das βOxim:



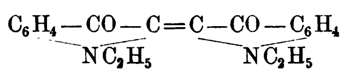
über.

Mit Indoxyl verbindet es sich zu dem Indogenid:

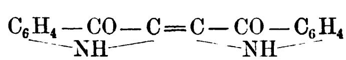


Der Diäthyläther des Pseudoisatin-αOxims kann durch gelinde Reduktionsmittel in Diäthylindigblau übergeführt werden, ebenso wie das Pseudoisatoxim unter denselben Umständen Indigblau liefert.

Da hier die äthylirte Isonitrosogruppe völlig abgespalten wird und das am Stickstoff befindliche Aethyl verbleibt, so muss, wenn die oben angeführte Constitution des Aethylpseudoisatin-αAethyloxims richtig ist, dem Diäthylindigblau die Formel:



dem Indigblau die Formel:



zukommen.

Baeyer fasst die Thatsachen, welche ihn zu dieser Constitutionsformel führen, in folgenden Sätzen zusammen:

1. Der Indigo enthält die Imidgruppe.

2. Die Kohlenstoffatome sind in ihm nach seiner Entstehung aus Diphenyldiacetylen in folgender Weise angeordnet:

$$C_6H_5-C-C-C-C-C_6H_5.$$

3. Er entsteht nur aus solchen Verbindungen, bei denen das dem Benzol zunächststehende Kohlenstoffatom noch mit Sauerstoff beladen ist.

4. Bildung und Eigenschaften machen eine nahe Verwandtschaft mit dem Indirubin und dem Indogenid des Aethylpseudoisatins unzweifelhaft. Letzteres entsteht durch die Verbindung des αKohlenstoffatoms eines Pseudoindoxyls mit dem βKohlenstoff des Pseudoisatins.

Indirubin, Indigpurpurin, Indigroth.

Im natürlichen Indigo kommt ein rother dem Indigblau isomerer Farbstoff, das Indigroth, vor. Schunck (*37*) stellte denselben aus Indican dar und nannte ihn Indirubin. Baeyer und Emmerling (*32*) erhielten einen rothen Körper gleicher Zusammensetzung neben Indigblau bei der Reduktion von Isatinchlorid und nannten ihn Indigpurpurin. Mit dem Namen Indirubin bezeichnet Baeyer später das Indogenid des Isatins:

$$\begin{array}{c} C_6H_4 - CO - C = C - C(OH) = N \\ \quad\; \underbrace{\qquad\quad}_{NH} \qquad\quad\quad \underbrace{\qquad\qquad}_{C_6H_4} \end{array}$$

welches beim Vermischen schwach alkalische Lösungen von Isatin und Indoxyl bildet. Es ist sehr wahrscheinlich, dass alle diese Körper identisch sind.

XIII. Anhang.

Orseille und Lakmus.

Aus verschiedenen, an sich ungefärbten Flechten, z. B. Lecanora tinctoria und Roccella tinctoria, lassen sich durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Luft eigenthümliche violette oder blaue Farbstoffe erhalten.

In diesen Flechten sind eine Anzahl eigenthümlicher Säuren (Lecanorsäure, Erythrinsäure, Roccellasäure etc.) enthalten, welche sämmtlich unter dem Einflusse von Alkalien eine Spaltung erleiden, bei welcher Orseillinsäure (Orcincarbonsäure) und schliesslich Orcin, $C_6H_3CH_3(OH)_2$, und Erythrit, $C_4H_{10}O_4$, als Spaltungsprodukte resultiren.

Das Orcin ist der für die Farbstoffbildung allein wichtige Körper, denn es geht unter gleichzeitigem Einfluss von Ammoniak und Luft in das gefärbte Orceïn, $C_7H_7NO_3$ (?), über, welches als das färbende Princip der „Orseille“ zu betrachten ist.

Das Orceïn bildet ein braunes, amorphes Pulver von schwach sauren Eigenschaften; es löst sich in Alkalien mit violetter Farbe und wird durch Säuren aus dieser Lösung gefällt.

Mit Kalk sowie mit Schwermetallen bildet es unlösliche Lacke, ohne jedoch zu den wirklichen Beizenfarbstoffen zu gehören.

Für die Darstellung des unter dem Namen Orseille benutzten Farbmaterials werden die oben erwähnten Farbflechten mit Ammoniakwasser befeuchtet und der Luft ausgesetzt. Früher wurde statt des Ammoniakwassers fauler Harn benutzt.

Die so behandelten Flechten werden theils getrocknet und gepulvert, theils auf Extrakt verarbeitet.

Orseillepulver, sowie Orseilleextrakt enthalten Orceïn in Form des Ammoniaksalzes.

Die Orseille findet fast ausschliesslich in der Wollfärberei, seltener im Kattundruck Verwendung. Sie fixirt sich auf Wolle

und Seide in schwach saurem, aber auch in neutralem oder schwach alkalischem Bade, und wird meist unter Zusatz von Alaun, Zinnchlorid, Oxalsäure oder Weinsäure gefärbt.

Die damit erhaltenen Nüancen sind mehr oder weniger blaustichig roth und können durch Zusatz von Indigo oder Cochenille beliebig nüancirt werden.

Trotz der starken Concurrenz, welche der Orseille in den Azofarbstoffen erwachsen ist, findet dieselbe in der Färberei doch noch immer eine sehr starke Verwendung. Es ist dieses wohl dem Umstande zuzuschreiben, dass sie unter den verschiedensten Bedingungen anfärbt, vorzüglich egalisirt und sich deshalb mit fast allen anderen Farbstoffen beliebig nüanciren lässt. Uebrigens sind die Orseillefärbungen wenig lichtecht.

Lakmus.

Werden dieselben Farbflechten, welche zur Herstellung von Orseille dienen, einer längeren Gährung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kalk oder Potasche und Ammoniak ausgesetzt, so entsteht aus dem Orcin der Lakmus, ein Farbstoff, welcher im freien Zustande roth gefärbt ist, während seine Salze eine blaue Farbe besitzen.

Aus Orcin direkt erhält man ein ähnliches Produkt durch mehrtägiges Digeriren mit einem Gemenge von Ammoniak und Sodalösung (*36a*).

Der Lakmus kommt mit Gyps und Kreide gemengt in Form von Täfelchen in den Handel, welche meist nur wenig Farbstoff enthalten. Er wird gegenwärtig wohl ausschliesslich als Indicator zum Titriren benutzt.

Canarin.

Durch Behandlung von Rhodankalium mit chlorsaurem Kali bei Gegenwart von Salzsäure stellten Prochoroff und Müller (*1*) einen Körper dar, den sie „Canarin“ nannten.

Sehr wahrscheinlich ist diese Substanz identisch mit dem von Liebig entdeckten Pseudo- oder Persulfocyan $C_3N_3HS_3$, obwohl diese Identität von Müller bestritten wird.

---

1) Prochoroff u. Müller, Dingler's Journal 253 p. 130 — *2*) Markognikoff, Journ. d. russ. Chem. G. 1884 p. 380 — *3*) Lindow, ibid. 1884 p. 271.

Das Canarin bildet ein gelbes, in indifferenten Lösungsmitteln unlösliches Pulver, es löst sich leicht in freien und kohlensauren Alkalien, sogar in Boraxlösung.

Die Anwendung des Canarins in der Färberei beruht auf der Thatsache, dass die alkalische Lösung desselben direkt ungebeizte Baumwolle anfärbt. Die erhaltenen Färbungen sind je nach der Concentration der Lösung hellgelb oder orangegelb. Sie sind ausserordentlich beständig sowohl gegen Seife als gegen Licht. Im Vergleich zu den übrigen künstlichen Farbstoffen ist die Farbstärke des Körpers eine geringe.

Das auf der Pflanzenfaser fixirte Canarin zeigt gegen basische Farbstoffe das Verhalten einer Beize. In dieser Hinsicht stellt sich der Körper den Baumwolle färbenden Azofarbstoffen, sowie dem Cachou de Laval (siehe unten) zur Seite.

Murexid (*4, 5, 6, 7*).

Das Murexid, das saure Ammoniaksalz der im freien Zustande nicht existirenden Purpursäure, ist insofern von historischer Bedeutung, als es neben der Pikrinsäure der älteste künstliche Farbstoff ist, welcher zur technischen Verwendung kam, Letztere datirt vom Jahre 1853, seine Bildung ist schon im achtzehnten Jahrhundert von Scheele beobachtet worden.

Das Murexid entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemenge von Alloxan und Alloxantin, wie man es durch Verdampfen einer Lösung von Harnsäure in concentrirter Salpetersäure erhält.

Es bildet sich ferner durch Erhitzen von Alloxantin in Ammoniakgas, sowie beim Kochen von Uramil mit Quecksilberoxyd.

Es bildet vierseitige Prismen, welche einen grünen Flächenschimmer zeigen und im durchfallenden Lichte roth erscheinen.

Die Zusammensetzung des Murexids entspricht der Formel $C_8H_4N_5O_6 . NH_4$. Durch doppelte Umsetzung mit Kaliumnitrat erhält man daraus das Kaliumsalz: $C_8H_4N_5O_6K$.

Die mit Calcium, Baryum, Zinn und Quecksilber erhaltenen

4) Prout, Annales de Chim. et Phys. 32 p. 316 — *5*) Liebig und Wöhler, Annal. 26 p. 319 — *6*) Fritzsche, Annal. 32 p. 316 — *7*) Beilstein, Annal. 107 p. 319.

Verbindungen sind mehr oder weniger schwer lösliche, rothe oder violette Niederschläge.

Das Murexid löst sich in Wasser mit schön purpurrother Farbe, welche durch überschüssige Kalilauge in blauviolett übergeführt wird. Durch Mineralsäuren wird die Purpursäure in Freiheit gesetzt, welche sofort in Uramil und Alloxan zerfällt, es tritt daher Entfärbung ein.

Die Anwendung des Murexids in der Färberei basirte auf seiner Eigenschaft, mit Zinn-, Blei-, Quecksilber- und anderen Metalloxyden schön gefärbte Lacke zu bilden. Namentlich ist der Quecksilberlack in dieser Hinsicht ausgezeichnet.

Es findet gegenwärtig keine Verwendung mehr.

Schwefelfarbstoffe.

Im Jahre 1873 machten Croissant und Bretonnière die Beobachtung, dass durch Schmelzen aller möglichen organischen Substanzen mit Schwefelalkalien oder einem Gemisch von Aetznatron und Schwefel sich eigenthümliche Farbstoffe bilden, welche die vegetabilische Faser direkt graubraun bis schwarz färben. Unter den organischen Substanzen werdeu erwähnt: Sägemehl, Kleie, Stroh und thierische und menschliche Excremente (*8*). Unter dem Namen „Cachou de Laval" haben diese Produkte trotz ihres üblen Geruches ziemlich starke Verwendung gefunden. Die erhaltenen Färbungen sind sehr echt, lassen sich durch Eisen- und Kupfersalze nüanciren und wirken, ähnlich den baumwollziehenden Azofarben, als Beizen für basische Farbstoffe. Wesentliche Fortschritte in der Darstellung der Schwefelfarbstoffe, wie wir diese Körper nennen wollen, sind seit mehr als 20 Jahren nicht gemacht worden, bis sich dieselben vor einigen Jahren zu einer nie geahnten Wichtigkeit entwickelt haben. Im Dezember 1893 meldete Vidal (*9*) ein Patent auf Darstellung einer Reihe neuer Farbstoffe durch Verschmelzen von Chinonen und mehrwerthigen Phenolen mit Schwefelalkali an. Diesen Ausgangsmaterialien folgten das Paraphenylendiamin und das pAmidophenol (*10*). Letztere Substanz liefert einen sehr brauchbaren schwarzen Farbstoff, welcher unter dem Namen

8) Witt, Ber. 7 p. 1530 u. 1746 — *9*) D.R.P. 84632 — *10*) D.R.P. 85330.

„Vidalschwarz“ starke Verwendung gefunden hat. Ein weiterer Fortschritt auf diesem Gebiete liegt in der Darstellung des „Immedialschwarz“ der Firma Cassella & Co., bei welcher die verschmolzene Substanz Dinitrooxydiphenylamin (aus Dinitrochlorbenzol und p Amidophenol dargestellt) ist. Seitdem sind verschiedene schwarze und auch blaue Farbstoffe von ähnlicher Beschaffenheit und Herkunft dargestellt worden und erfreuen sich starker Anwendung. Die Schwefelfarbstoffe bilden augenscheinlich eine besondere, gut charakterisirte Klasse von Farbstoffen, über deren Constitution so gut wie nichts bekannt ist.

Die zuletzt angegebenen Darstellungsmethoden deuten darauf hin, dass in ihnen ein parasubstituirter Diphenylaminrest enthalten ist. Sie dürften daher mit den Chinonimidfarbstoffen verwandt sein. Die Eigenschaften aber weichen von denen der schwefelhaltigen Chinonimidfarbstoffe derart ab, dass hier wohl complexere Moleküle angenommen werden müssen.

Man färbt die Schwefelfarbstoffe in einem alkalischen Bade, welches direkt durch Auflösen der Schmelze bereitet wird und überschüssiges Schwefelnatrium enthält. In diesem scheinen die Farbstoffe in Form ihrer Leukoverbindung enthalten zu sein, denn die volle Färbung entwickelt sich erst bei Berührung der gefärbten Faser mit der Luft, ähnlich wie in der Indigküpe. Der durch Stehen der Lösung an der Luft ausgeschiedene Farbstoff soll seine Alkalilöslichkeit verloren, überhaupt seine Eigenschaften gänzlich verändert haben. Vidalschwarz, Immedialschwarz etc. erzeugen auf Baumwolle Färbungen, welche sich durch grosse Licht- und Seifenechtheit auszeichnen, und finden eine ziemlich ausgedehnte Verwendung.

Sachregister.